Untersuchungen an Systemen mit Rutil- und Trirutilstruktur mit einem Beitrag über quaternäre Oxide $A^{I}\,Me^{V}\,Me^{VI}\,O_6$

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Werner Viebahn
aus Neuwied

1969

1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547604_0045

Untersuchungen an Systemen mit Rutil- und Trirutilstruktur mit einem Beitrag über quaternäre Oxide $A^{I}\,Me^{V}\,Me^{VI}\,O_6$

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Werner Viebahn
aus Neuwied

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung : 19. Dezember 1968
Dekan : Professor Dr. H. Blume
1.Berichterstatter : Professor Dr. W. Rüdorff
2.Berichterstatter : Professor Dr. H. Dachs

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. W. R ü d o r f f ,

möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für seine freundliche Unterstützung und Förderung herzlich danken.

INHALTSÜBERSICHT

		Seite
EINLEITUNG		7
ALLGEMEINER TEIL		
1	Oxidsysteme mit Rutil- und Trirutilstruktur	13
11	Allgemeine Angaben zur Darstellung und Untersuchung der Verbindungen	13
12	Systeme Rutil-NbO_2	14
121	Die Mischkristallreihe $(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$-NbO_2	14
1211	Darstellung und röntgenographische Untersuchungen	14
1212	Ergebnisse der magnetischen Messungen	2o
1213	Versuch der Berechnung der Suszeptibilität von Nb(IV) in den Mischkristallen	25
122	Zur Frage der Stabilität des Tantaldioxids TaO_2	27
123	Die Mischkristallreihe $(Cr_{0,5}Ta_{0,5})O_2$-NbO_2	31
13	Systeme Trirutil-Rutil (TiO_2, NbO_2, VO_2), Columbit-NbO_2	36
131	Die Trirutilstruktur	36
1311	Versuche der Neuberechnung des z-Parameters der Ta-Ionen für $MgTa_2O_6$	38
132	Mischkristalle $MgTa_2O_6$-TiO_2	39
133	Das System $MgTa_2O_6$-NbO_2	42
1331	Darstellung und röntgenographische Untersuchungen der MK	42
1332	Magnetische Untersuchungen der MK	45
1333	Intensitätsberechnungen an Trirutil-Rutil-MK $MgTa_2O_6$-NbO_2	47
134	Die MK-Reihe $MgNb_2O_6$-NbO_2	49
1341	Die Struktur von $MgNb_2O_6$	49
1342	Darstellung und röntgenographische Untersuchungen der MK-Reihe $MgNb_2O_6$-NbO_2	51
1343	Magnetische Untersuchungen an den MK $MgNb_2O_6$-NbO_2	53
135	Untersuchungen im System $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2	53
1351	Darstellung und röntgenographische Untersuchungen der MK	54
1352	Magnetische Untersuchungen der MK	55
1353	Phasendiagramm des ternären Systems $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2	61

Seite

136 Das System $MgTa_2O_6$-VO_2 63
1361 Darstellung und röntgenographische Untersuchungen der MK 63
1362 Magnetische Untersuchungen der MK 66

2 Fluortrirutile 7o
21 Darstellung 71
22 Struktur 72
23 $LiMnCrF_6$ 78
24 Mischkristalle Trirutil-Rutil 8o
25 Verbindungen der Zusammensetzung Li_3MeF_6 81
26 Lithiumoxofluormetallate 83
27 Magnetische Untersuchungen 84

3 Quaternäre Oxide vom $RbNiCrF_6$-Typ 91
31 Darstellung 92
32 Struktur der Verbindungen 96

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1 Darstellung der Oxidverbindungen 1o1
11 Darstellung von V_2O_5, V_2O_3 und VO_2 1o1
12 Darstellung von NbO_2 1o2
13 Darstellung von Cr_2O_3 1o3
14 Darstellung der Mischkristalle 1o3

2 Darstellung und Analyse der Fluoride 1o4
21 Analysenmethoden 1o4
22 Darstellung der Ausgangsfluoride 1o6
23 Darstellung der ternären und quaternären Fluoride 1o7

3 Röntgenographische Messungen 1o7

4 Intensitätsberechnungen an $MgTa_2O_6$, MK $MgTa_2O_6$-NbO_2, $CsNbWO_6$ und $KNbWO_6 \cdot H_2O$ 1o8

5 Dichtemessungen 111

6 Magnetische Messungen 111

Meßwerte 113

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S 122

E I N L E I T U N G

Eine Reihe von Dioxiden der Übergangselemente kristallisiert bekanntlich in einer deformierten Rutilstruktur. Dazu gehören:

VO_2		
NbO_2	MoO_2	TcO_2
	CrO_2	ReO_2
d^1	d^2	d^3

Wie man sieht, sind es die Oxide von Kationen aus der 5., 6. und 7. Gruppe mit den Konfigurationen d^1, d^2 und d^3. Auffallend ist, daß nur bei diesen drei Elektronenkonfigurationen die deformierte Struktur auftritt, denn die Kationen mit d^4 = Ru^{4+}, Os^{4+} sowie d^5 = Ir^{4+} bilden Dioxide, die in der normalen tetragonalen Rutilstruktur kristallisieren.

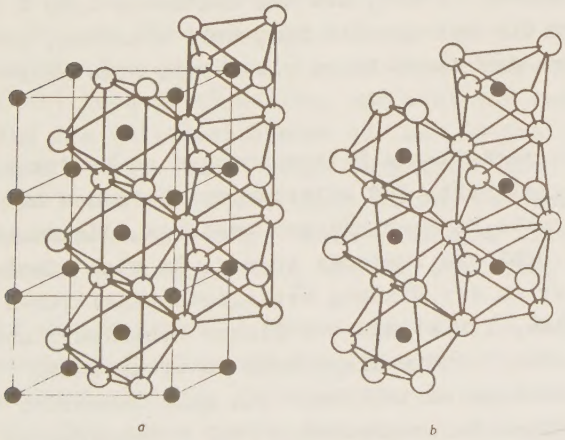


Abbildung 1: Rutil- und MoO_2-Struktur [1)]

Abbildung 1a zeigt das tetragonale Rutilgitter. Die Kationen bilden ein innenzentriertes Gitter. Sie sind von 6 O-Atomen in Form eines etwas verzerrten Oktaeders umgeben. Die MeO_6-Oktaeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft, so daß in Richtung der c-Achse parallele Oktaederketten resultieren, die ihrerseits über gemeinsame Ecken miteinander verbunden sind. Der kürzeste Kation-Kation-Abstand ist der Abstand innerhalb der Oktaederketten, der für alle Kationen gleich groß ist und durch die Größe der c-Achse gegeben ist.

In der deformierten Rutilstruktur, die in Abbildung 1b am Beispiel des VO_2 oder MoO_2 dargestellt ist, findet sich die gleiche Verknüpfung der Oktaeder, jedoch sind die Abstände der Kationen in Richtung der Oktaederketten jetzt verschieden: Es zeichnen sich Kationenpaare mit auffallend kurzem Me-Me-Abstand ab. So beträgt z.B. im VO_2 der Abstand von $2V^{4+}$-Kationen in einem Paar 2,65 Å, während der Abstand zum Kation des nächsten Paares 3,12 Å mißt. Die Ausbildung dieser Kationenpaare ist zweifellos die Ursache für die Deformation der Struktur, die im Fall der genannten beiden Oxide zu einer monoklinen Zelle führt. Im NbO_2 mit den Abständen 2,8o Å und 3,2o Å bleibt zwar die tetragonale Symmetrie erhalten, aber durch das Auftreten der Nb-Nb-Paare resultiert eine Überstruktur.

Es ist heute durch magnetische Untersuchungen sowie durch Neutronenbeugung gesichert, daß zwischen den Kationen mit kurzem Abstand direkte Me-Me-Bindungen bestehen, die durch Überlappung der d-Orbitale zustande kommen. Da sich hierbei die Spinmomente der an der Bindung beteiligten Elektronen antiparallel stellen, findet man bei diesen Dioxiden nicht den für 1 bzw. 2 oder 3 freie Elektronen zu erwartenden Paramagnetismus, sondern es tritt nur ein ganz schwacher temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TIP = Temperature Independent Paramagnetism) in der Größe von 5o bis $1oo \cdot 1o^{-6}$ cgs-Einh./Mol auf. Zum Vergleich sei erwähnt, daß z.B. freie V^{4+}-Kationen mit der Konfiguration $3d^1$ bei Zimmertemperatur eine Suszeptibilität von $128o \cdot 1o^{-6}$ zeigen.

Die Stärke der Me-Me-Bindungen nimmt mit steigender Ordnungszahl der Metalle zu. Das ist bemerkenswert, da die Festigkeit der Element-Element-Bindungen in den Hauptgruppen mit steigender Ordnungszahl abnimmt, wie etwa die Reihe C-C, Si-Si, Ge-Ge, Sn-Sn, Pb-Pb zeigt. Doch handelt es sich bei den letztgenannten Elementen um σ-Bindungen, die durch Überlappung von p- bzw. sp^3-Hybrid-Orbitalen zustande kommen, während an den Me-Me-Bindungen in den Dioxiden der Übergangsmetalle d-Orbitale beteiligt sind und die Bindungen wahrscheinlich nicht σ-Charakter haben.

Am schwächsten sind die Me-Me-Bindungen im VO_2, das dadurch eine Sonderstellung einnimmt. Bei 68°C wird der größte Teil der V-V-Bindungen gesprengt, was zur Folge hat, daß die Suszeptibilität, die unterhalb dieser Temperatur sehr niedrig ist ($\chi_{V^{4+}} = 90 \cdot 10^{-6}$) sprunghaft ansteigt. Zugleich steigt auch die Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen an und geht in metallische Leitfähigkeit über. Mit dem Aufbrechen der V-V-Bindungen ist zugleich auch der Übergang von der monoklinen zur einfachen tetragonalen Rutilstruktur verbunden. Bei den andern oben aufgeführten Dioxiden ist ein Suszeptibilitätssprung und ein Übergang der deformierten in die einfache tetragonale Rutilstruktur bis zu hohen Temperaturen bis jetzt noch nicht beobachtet worden, was wohl nur damit zu erklären ist, daß die weiterreichenden 4d- und 5d-Orbitale zu festeren Bindungen führen. Damit hängt vermutlich auch zusammen, daß CrO_2 ($3d^2$) und MnO_2 ($3d^3$) nicht in der deformierten Struktur kristallisieren und keine Me-Me-Bindungen bilden, sondern erst die homologen Dioxide, MoO_2 und WO_2 bzw. TcO_2 und ReO_2.

Magneli und Marinder [2] haben schon vor 10 Jahren gezeigt, daß die genannten Dioxide mit TiO_2 Mischkristalle (im folgenden mit MK abgekürzt) bilden, in denen die normale tetragonale Rutilstruktur über einen großen Konzentrationsbereich erhalten bleibt. Untersuchungen im hiesigen Laboratorium an den Rutilphasen VO_2-TiO_2 [3], NbO_2-TiO_2 [4], MoO_2-TiO_2 und WO_2-TiO_2 [5] haben dies bestätigt und darüberhinaus die Grenzen der tetragonalen Phase festlegen können. Magnetische Untersuchungen

führten zu dem weiteren Ergebnis, daß mit steigender Einbaurate der diamagnetischen Ti(IV)-Ionen die Me-Me-Bindungen in zunehmendem Maß aufgespalten werden, daß aber auch in der tetragonalen Rutilphase immer noch Me-Me-Bindungen zwischen den Kationen vorhanden sein müssen.
Überraschend ist, daß die in einer deformierten Rutilstruktur kristallisierenden Dioxide auch untereinander MK-Reihen bilden, die in einem großen Konzentrationsbereich die normale Rutilstruktur besitzen. Dies gilt z.B. für die Systeme VO_2-NbO_2 [6] und VO_2-WO_2 [5]. Hier haben nun röntgenographische und magnetische Untersuchungen sowie Messungen der elektrischen Leitfähigkeit eindeutig ergeben, daß in diesen Rutilphasen in Wirklichkeit keine reinen MK-Reihen zwischen den beiden Dioxiden, d.h. mit ausschließlich 4-wertigen Kationen vorliegen, sondern daß ein Valenzwechsel zwischen den Kationen stattfindet. Im System VO_2-NbO_2 tritt bei 50 Mol% ein Vanadin(III)-Niob(V)-oxid, $V^{3+}Nb^{5+}O_4$, auf, das in der normalen Rutilstruktur kristallisiert. Diese zu den 3,5-Rutilen gehörende Verbindung unterteilt die MK-Reihe VO_2-NbO_2 in 2 Rutilphasen: $VO_2(V^{3+}Nb^{5+})O_4$ und $(V^{3+}Nb^{5+})O_4$-NbO_2. Damit findet der breite Existenzbereich der Rutilphase in diesem System, der von 5 bis 95 Mol% V reicht, eine einfache Erklärung. Im System VO_2-WO_2 existiert bei 67 Mol% Vanadin der Trirutil $V_2^{3+}W^{6+}O_6$, der sowohl mit VO_2 als auch mit WO_2 eine Rutilphase bildet, wobei die Trirutilstruktur durch Einbau sowohl von V(IV) als auch von W(IV) wahrscheinlich kontinuierlich in die einfache Rutilstruktur übergeht.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird der Einbau von NbO_2 in weitere Verbindungen mit Rutil- bzw. Trirutilstruktur röntgenographisch und magnetisch untersucht. Die Anregung hierzu gab der folgende Befund. In dem schon erwähnten System TiO_2-NbO_2 steigt die Suszeptibilität des Nb(IV) mit zunehmender diamagnetischer Verdünnung und führt bei Extrapolation auf unendliche Verdünnung zu Werten, die etwas über dem spin-only-Wert liegen, was bei Nb(IV) mit der Konfiguration $4d^1$ auch wegen einer Mitbeteiligung des Bahnmoments am Gesamtmoment zu erwarten war. Dieses System ist insofern von Interesse, als

hier zum ersten Mal die Existenz von "freien", paramagnetischen Nb(IV)-Ionen nachgewiesen werden konnte, denn alle bisher untersuchten Nb(IV)-Verbindungen wie NbO_2, $NbCl_4$, $NbBr_4$, $NbOCl_2$ u.a. enthalten Nb-Nb-Bindungen und sind daher diamagnetisch oder nur schwach paramagnetisch (TIP).

Man sollte nun erwarten, daß sich auch in anderen Rutilmischphasen mit NbO_2 ein ähnlicher Suszeptibilitätsgang für Nb(IV) ergibt wie im System TiO_2-NbO_2. In dem von Märklin untersuchten System $(V^{3+}Nb^{5+})O_4$-NbO_2, das zweckmäßigerweise $(V^{3+}_{0,5}Nb^{5+}_{0,5})O_2$-$NbO_2$ bzw. $(V^{3+}_{0,5x}Nb^{5+}_{0,5x}Nb^{4+}_{1-x})O_2$ zu formulieren ist (um auf die gleiche Zahl von Kation pro Elementarzelle zu beziehen) ergab sich aber, daß mit zunehmendem Nb(IV)-Gehalt der MK die experimentell gefundenen Molsuszeptibilitäten besonders bei tiefen Temperaturen kleiner waren als allein dem V(III)Nb(V)-Anteil entspricht, d.h. für den Nb(IV)-Anteil würden sich in diesem MK negative Suszeptibilitäten ergeben, was physikalisch natürlich sinnlos ist. Eigene Versuche, die hier im einzelnen nicht aufgeführt werden sollen, haben dieses Ergebnis voll bestätigt. Da sich in der MK-Reihe $(V^{3+}_{0,5x}Nb^{5+}_{0,5x}Nb^{4+}_{1-x})$-$O_2$ die Molsuszeptibilität also nicht additiv aus den Suszeptibilitäten des V(III)-Nb(V)- und des Nb(IV)-Anteils zusammensetzt, nahm Märklin [7] an, daß mit zunehmendem Einbau von Nb(IV) ein Teil des Vanadin(III)-Niob(V)-oxids unter Elektronenaustausch in Vanadin(IV)-Niob(IV)-oxid übergeht. Die Molsuszeptibilität für $(V^{3+}_{0,5}Nb^{5+}_{0,5})O_2$ beträgt nämlich $1665 \cdot 10^{-6}$ für Zimmertemperatur, für die Ladungsverteilung V(IV)-Niob(IV) berechnet sie sich aber nur zu $1280 \cdot 10^{-6}$.

Die Ladungsverteilung mit 4-wertigen Kationen ist in diesem Fall thermodynamisch allerdings ungünstiger. Es hat sich nämlich bei der Untersuchung zahlreicher Rutilphasen, bei denen ein Ladungswechsel zwischen den Kationen durch Elektronenübergang denkbar ist, gezeigt, daß als Maß für die thermodynamische Stabilität einer bestimmten Ladungsverteilung die Größe der Bildungsenthalpien der Einzeloxide gelten kann. Im vorliegenden Fall ergibt sich

$$VO_2 + NbO_2 \longrightarrow 1/2\ V_2O_3 + 1/2\ Nb_2O_5 - \Delta H = -16{,}8\ \text{kcal}\ .$$

Die rechte Seite mit Vanadin(III) und Niob(V) ist also thermodynamisch stabiler. Bei dieser Berechnung wird zwar die Bildungsenthalpie des Doppeloxids aus den Einzeloxiden außer Betracht gelassen, doch dürfte diese für die beiden Ladungsverteilungen nicht sehr verschieden sein. Ferner ist der Entropieanteil nicht berücksichtigt, doch kann auch dieser für die beiden Konstitutionen nicht wesentlich differieren und zudem gegenüber dem großen Enthalpiebetrag kaum ins Gewicht fallen.

Wenn in der MK-Reihe mit NbO_2 die thermodynamisch ungünstige Ladungsverteilung mit V(IV) und Nb(IV) eintritt, dann könnte der hierzu notwendige Energieaufwand durch vermehrte Ausbildung von Nb-Nb-Bindungen kompensiert werden. Man kann vielleicht auch sagen, die in das Rutilgitter von V(III)-Nb(V)-oxid eintretenden Nb(IV)-Ionen wirken als Matrize für den Übergang in V(IV)-Nb(IV)-oxid.
Die Annahme von Märklin ist natürlich nicht bewiesen,und es könnten noch andere Erklärungsmöglichkeiten für die zu kleinen Suszeptibilitäten in der obigen MK-Reihe herangezogen werden. Es erschien deshalb wünschenswert, weitere Rutilphasen mit NbO_2 zu untersuchen, insbesondere solche, in denen ein Ladungswechsel der einen Komponente unwahrscheinlich oder sogar völlig unmöglich ist. Hierzu bieten sich an der Rutil Vanadin(III)-Tantal(V)-oxid, $VTaO_4$, und der Trirutil Magnesium-Tantal(V)-oxid, $MgTa_2O_6$ und die Verbindung $MgNb_2O_6$. Zu Vergleichszwekken wurde auch noch das System $MgTa_2O_6$-VO_2 in die Untersuchung mit einbezogen.

Die Untersuchung von Systemen, an denen Sauerstoff-Trirutile wie $MgTa_2O_6$ beteiligt waren, legte die Frage nach der Existenz von Fluor-Trirutilen $A^+Me^{2+}Me^{3+}F_6$ nahe, die bisher in der Literatur noch nicht erwähnt sind. Über die Darstellung von Fluortrirutilen und ihre Eigenschaften wird im zweiten Teil dieser Arbeit berichtet.

Im dritten Teil der Arbeit werden schließlich höhere Oxide vom Typ $A^{1+}Me^{5+}Me^{6+}O_6$ behandelt, die aber nicht im Trirutilgitter kristallisieren, sondern, wenn das A-Kation genügend groß ist, in einem bisher nur bei Fluoriden bekannten Strukturtyp.

A L L G E M E I N E R T E I L

1 Oxid-Systeme mit Rutil- und Trirutilstruktur

11 Allgemeine Angaben zur Darstellung und Untersuchung der Verbindungen

Die Präparate wurden durch Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen dargestellt. Soweit an den Umsetzungen NbO_2 oder VO_2 beteiligt waren, mußten die Ausgangsoxide unter Luftausschluß geglüht werden. Dies geschah in evakuierten Quarzampullen. Umsetzungen bei sehr hohen Temperaturen (1400°C) fanden unter Argonatmosphäre im Hochfrequenzofen statt.
Zur vollkommenen Umsetzung der Ausgangsprodukte waren je nach Verbindung Glühzeiten von 3-7 Tagen erforderlich; das Erhitzen im Hochfrequenzofen dauerte nie länger als 3 Stunden. An Hand von Röntgendiagrammen wurde verfolgt, ob die Ausgangsoxide sich vollkommen umgesetzt hatten. War dies nicht der Fall, wurden die Präparate erneut verrieben und geglüht, bis die eingesetzten Produkte auf einer Zählrohraufnahme nicht mehr zu erkennen waren.

Die Röntgendiagramme wurden mit einem selbstregistrierenden Zählrohrgoniometer der Firma Siemens ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung, λ_{Cu} = 1,542 Å) angefertigt. Als Eichpräparat wurde Silberpulver verwendet, dessen Interferenz (111) auf $2\,\theta = 38{,}16_0^{\circ}$ festgelegt ist. Von einigen Präparaten wurden auch Guinier-Aufnahmen angefertigt (Guinier-De Wolf-Kamera Nr.II der Firma Enraf-Nonius).

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden nach der Zylindermethode von Gouy bei Feldstärken zwischen 1000 - 8000 Oe über einen kontinuierlichen Temperaturbereich von 74 - 473°K gemessen. Die Suszeptibilitäten zeigten bis auf eine Verbindung keine nennenswerte Abhängigkeit von der Feldstärke des angelegten Magnetfeldes.
Die gemessenen Werte wurden auf eine Formeleinheit umgerechnet, (χ_{Mol}), wenn mehrere Kationen zum Magnetismus beitrugen. War nur ein Kation magnetisch wirksam, so wurde der Magnetismus

auf dieses bezogen. Alle Werte wurden für den Diamagnetismus korrigiert. Die diamagnetischen Inkremente sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle 1

Diamagnetische Inkremente nach Selwood [8]

O^{2-}	$-12 \cdot 10^{-6}$	F^-	$-11 \cdot 10^{-6}$
V^{3+}	-10	Li^+	-0,6
V^{4+}	- 7	Fe^{3+}	-10
Ta^{5+}	-14	Co^{2+}	-12
Nb^{4+}	-14	Cu^{2+}	-11
Nb^{5+}	- 9	Mn^{2+}	-14
Mg^{2+}	- 3	Zn^{2+}	-10
Ti^{4+}	- 5		
Cr^{3+}	-11		

12 Systeme Rutil-NbO_2

121 Die Mischkristallreihe $(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$ - NbO_2

1211 Darstellung und röntgenographische Untersuchungen

Die Kristallstruktur des Niobdioxids, ursprünglich von Zachariasen [9] aufgeklärt, wurde vor einigen Jahren von Marinder [10] verbessert. Die Röntgenaufnahmen des NbO_2 zeigen neben den Interferenzen des Rutils zusätzliche schwache Linien, aus denen sich die Gitterkonstanten der tetragonalen Überstruktur mit a = 13,71 und c = 5,985 Å ergeben. Um aus diesen Werten die Gitterparameter der einfachen Rutilzelle zu erhalten, gelten folgende Beziehungen:

$$a_{Rutil} = a/4 \cdot \sqrt{2} = 4{,}840 \text{ Å} \qquad c_{Rutil} = c/2 = 2{,}991 \text{ Å} \ .$$

Im folgenden werden diese für die kleine Pseudozelle geltenden Werte benützt, um den Anschluß an die Rutilmischphase zu gewinnen.

Vanadin(III)-Tantal(V)-oxid, $VTaO_4$, gehört zu den 3,5-Rutilen und ist aus der Literatur [11] bekannt. Es wurde hier durch Umsetzung von V_2O_3 mit Ta_2O_5 bei 1200°C als schwarzes Pulver erhalten. Die für zwei verschiedene Präparate gefundenen Gitterkonstanten (siehe Tab.2) stimmen untereinander und mit den Literaturangaben gut überein. Zur Darstellung der MK zwischen $VTaO_4$ und NbO_2 wurden die beiden Oxide bei 1200°C bis zu 7 Tage erhitzt.

Die MK fielen als feinteiliges Pulver an. Ihre Farbe änderte sich mit der Zusammensetzung nur wenig. Die NbO_2-reichen MK waren tief schwarz; mit zunehmendem Gehalt an $(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$ ging die Farbe in ein mattes Schwarz über.

Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß eine lückenlose MK-Reihe $(V_{0,5x}Ta_{0,5x}Nb_{1-x})O_2$ existiert.

Tabelle 2

Gitterkonstanten der MK-Reihe $(V_{0,5x}Ta_{0,5x}Nb_{1-x})O_2$

Zusammensetzung		a(Å)	c(Å)	c/a
$(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$	I	$4,66_5$	$3,04_0$	$0,651_7$
	II	$4,66_7$	$3,04_1$	$0,651_6$
	Lit.23)25)	$4,66_4$	$3,04_1$	$0,652_0$
		$4,67_6$	$3,04_3$	
		$\pm 0,006$	$\pm 0,005$	
$(V_{0,4}Ta_{0,4}Nb_{0,2})O_2$	I	$4,70_3$	$3,03_6$	$0,645_5$
	II	$4,70_5$	$3,03_8$	$0,645_7$
$(V_{0,3}Ta_{0,3}Nb_{0,4})O_2$	I	$4,73_8$	$3,02_8$	$0,639_1$
	II	$4,73_7$	$3,02_8$	$0,639_2$
$(V_{0,25}Ta_{0,25}Nb_{0,5})O_2$		$4,75_1$	$3,02_3$	$0,636_3$

Fortsetzung Tabelle 2 :

Zusammensetzung		a(Å)	c(Å)	c/a
$(V_{0,2}Ta_{0,2}Nb_{0,6})O_2$	I	$4,76_7$	$3,01_8$	$0,633_1$
	II	$4,76_8$	$3,02_1$	$0,633_6$
$(V_{0,15}Ta_{0,15}Nb_{0,7})O_2$		$4,78_3$	$3,01_4$	$0,630_1$
$(V_{0,1}Ta_{0,1}Nb_{0,8})O_2$	I	$4,79_6$	$3,00_6$	$0,626_8$
	II	$4,79_9$	$3,00_8$	$0,626_8$
$(V_{0,05}Ta_{0,05}Nb_{0,9})O_2$		$4,81_7$	$2,99_8$	$0,622_3$
NbO_2	Lit.24)	$4,840 \pm 0,003$	$2,991 \pm 0,003$	0,618

Im Gebiet $1 > x > 0,1$ tritt die einfache tetragonale Rutilstruktur auf. Selbst bei dem Präparat mit x = 0,1 (9o Mol% NbO_2) waren noch nicht die für die NbO_2-Struktur charakteristischen Überstrukturinterferenzen zu beobachten.

Der Gang der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist aus den Werten in Tabelle 2 und aus der graphischen Darstellung Abb.2 zu ersehen. Niob(IV)-oxid hat bezogen auf die kleine tetragonale Pseudozelle eine wesentlich größere a-Achse und eine etwas kleinere c-Achse als $VTaO_4$. Dementsprechend hat NbO_2 auch eine wesentlich kleineres c/a-Verhältnis. Die a-Werte der MK liegen annähernd auf einer Vegardschen Geraden, die c-Werte fallen ausgehend von $VTaO_4$ zunächst langsam, dann bei höheren Nb(IV)-Gehalten - etwa ab x = 0,5 - schnell ab, was vermutlich auf die zunehmende Bildung von Nb-Nb-Paaren, die eine Kontraktion der c-Achse bewirken, zurückzuführen ist.

In Tabelle 3 ist die Indizierung der Zählrohraufnahme eines MK der Zusammensetzung $(V_{0,25}Ta_{0,25}Nb_{0,5})O_2$ wiedergegeben.
Die Abbildung 3 bringt die Diagramme einiger MK verschiedener Zusammensetzungen.
Zum Vergleich sind in der Abb.2 die a- und c-Werte für die MK-Reihe $(V^{III}_{0,5x}Nb^{V}_{0,5x}Nb^{IV}_{1-x})O_2$ mit aufgenommen. Der Verlauf ist ein

ganz ähnlicher, doch bewirkt der Ersatz von Ta(V) durch Nb(V) eine geringe Kontraktion in der c-Richtung und dementsprechend eine Vergrößerung der Zelle in der a-Richtung.
Der hier und auch in einigen anderen Rutilphasen beobachtete gegenläufige Gang der a- und c-Achse ist darauf zurückzuführen, daß eine Kontraktion in der c-Richtung - z.B. bei der Ausbildung von Me-Me-Bindungen - den Abstand der beiden O-Atome in der Basisebene, die die Kantenverknüpfung der Oktaeder in c-Richtung bewirken, vergrößert, was sich in einem Anwachsen der a-Achse auswirkt. Daher ist die Größe des c/a-Verhältnisses in einer MK-Reihe ein Indiz für die Wechselwirkungen zwischen den Kationen in der c-Richtung.

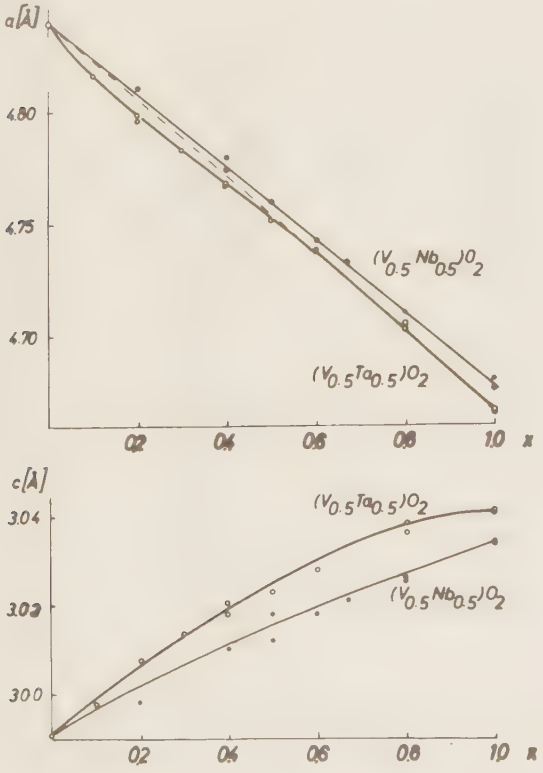


Abbildung 2 : Gitterkonstanten der MK-Reihen $(V_{0,5x}Ta_{0,5x}Nb_{1-x})O_2$ und $(V_{0,5x}Nb_{0,5x}Nb_{1-x})O_2$ [25)26)]

Tabelle 3

Indizierung der Zählrohraufnahme ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung) des Mischkristalls $(V_{0,25}Ta_{0,25}Nb_{0,5})O_2$

a = $4,75_1$ Å
b = $3,02_3$ Å

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	hkl	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	$a_{ber.}$ u. $c_{ber.}$
sss	11,98	o,o431	ß110	o,o429	
ssst	13,26	o,o526	110	o,o527	4,753
sss	15,85	o,o746	ß101	o,o745	
sst	17,59	o,o913	101	o,o913	3,o24
m	18,94	o,1o53	200	o,1o53	4,75o
m	2o,o7	o,1178	111	o,1177	3,o21
ss	21,29	o,1318	210	o,1317	4,748
sss	23,61	o,16o4	ß211	o,16o4	
sst	26,35	o,197o	211	o,1967	3,o15
st	27,33	o,21o8	220	o,21o6	4,749
s	3o,68	o,26o3	002	o,26o2	3,o22
m	3o,88	o,2634	310	o,2633	4,75o
st	33,34	o,3o21	301	o,3o2o	3,o21
m	34,o1	o,3129	112	o,3128	3,o23
s	37,19	o,3654	202	o,3655	3,o23
m	39,65	o,4o72	321	o,4o73	3,o27
s	4o,46	o,4211	400	o,4213	4,751
m	43,35	o,4712	222	o,47o9	3,o2o
s	43,5o	o,4738	330	o,4739	4,751
m	45,73	o,5127	411	o,5126	3,o21
m	46,32	o,523o	312	o,5235	3,o25
s	46,5o	o,5262	420	o,5266	4,753
ss	51,45	o,6116	103	o,6117	3,o23

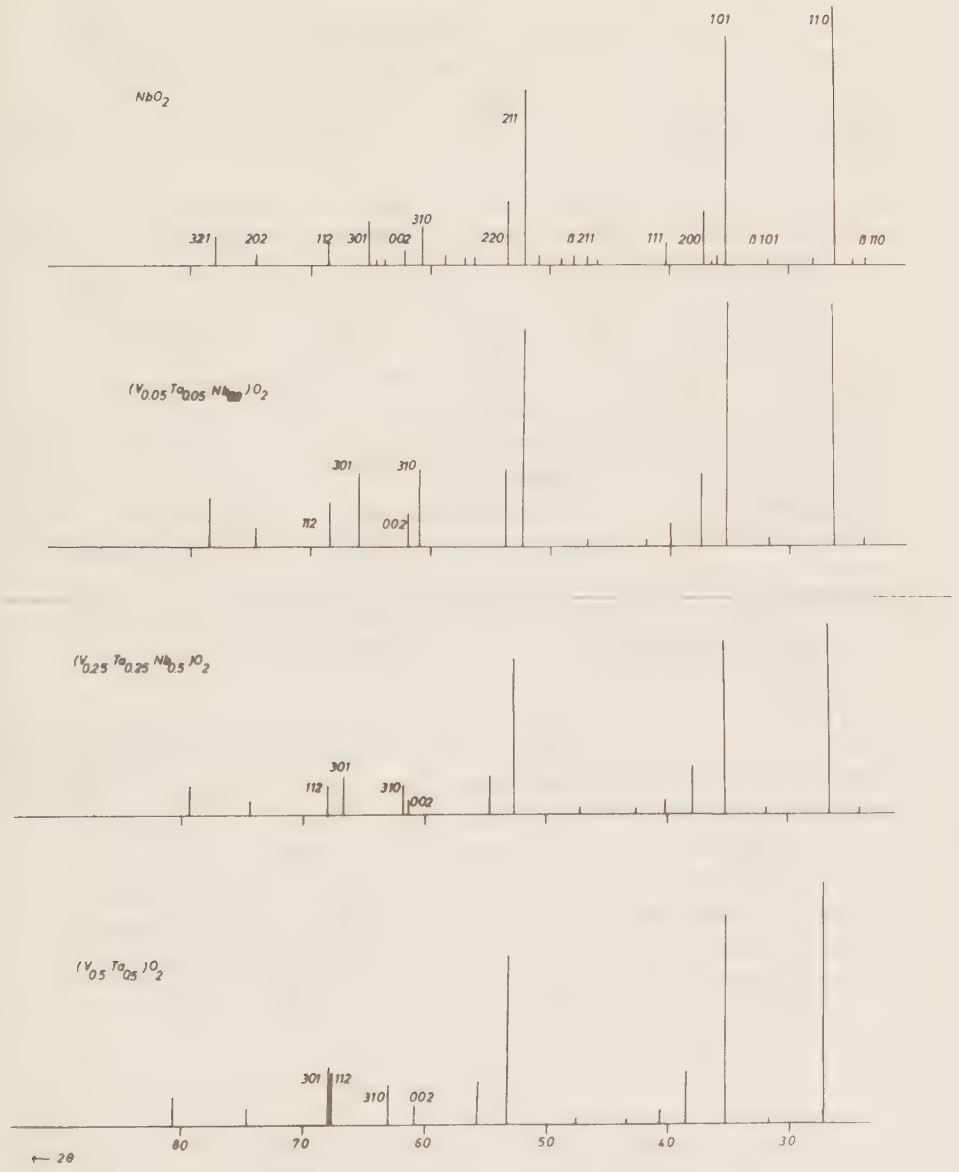


Abbildung 3 : Strichdiagramme der MK-Reihe $(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$-NbO_2

1212_ Ergebnisse der magnetischen Messungen

In Tabelle 4 sind die korrigierten Molsuszeptibilitäten für $(V_{o,5}Ta_{o,5})O_2$ zusammen mit den Werten für die analoge Niobverbindung[6] aufgeführt. Außerdem enthält die Tabelle die berechneten "spin-only"-Werte für die beiden Ladungsverteilungen V(III)Ta(V) und V(IV)Ta(IV).
Die hier für $(V_{o,5}Ta_{o,5})O_2$ experimentell gefundenen Werte stimmen gut mit früheren Messungen von Rüdorff und Märklin [6] an der gleichen Verbindung sowie mit den Ergebnissen an der Niobverbindung überein und bestätigen somit einwandfrei, daß die Verbindung die Konstitution eines Vanadin(III)-Tantal(V)-oxids hat. Im Bereich von T = 195° und darüber liegen die experimentell gefundenen Suszeptibilitäten etwas höher als die theoretischen Werte. Dies kann einmal durch den schwachen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP), der in der Größe von 5o bis 1oo·1o^{-6} liegt, bedingt sein, zum anderen aber auch durch geringe Anteile des Bahnmoments, die sich bei V(III) besonders bei höheren Temperaturen bemerkbar machen können. Wie aus dem $1/\chi$-T-Diagramm der Abbildung 4 zu entnehmen ist, gehorcht die Verbindung exakt dem Curie-Weißschen Gesetz mit einem sehr kleinen Θ-Wert von -5 bis -1o°.
Als Ergebnis ist festzuhalten, daß in der Verbindung $(V_{o,5}Ta_{o,5})O_2$ praktisch keine den Paramagnetismus erniedrigenden Wechselwirkungen zwischen den V(III)-Kationen vorhanden sind. Dies wurde weiterhin bestätigt durch Darstellung eines Mischkristalls zwischen $(V_{o,5}Ta_{o,5})O_2$ und TiO_2 mit 33 Mol% TiO_2. Dieser im Rutilgitter kristallisierende Mischkristall $(V_{o,33}Ta_{o,33}Ti_{o,33})O_2$ ergab bei der magnetischen Messung bezogen auf 1 g-Atom V(III) genau die gleiche Suszeptibilität von 3475·1o^{-6} für T = 293°, wie die unverdünnte Verbindung $(V^{3+}_{o,5}Ta^{5+}_{o,5})O_2$ (35oo·1o^{-6}).

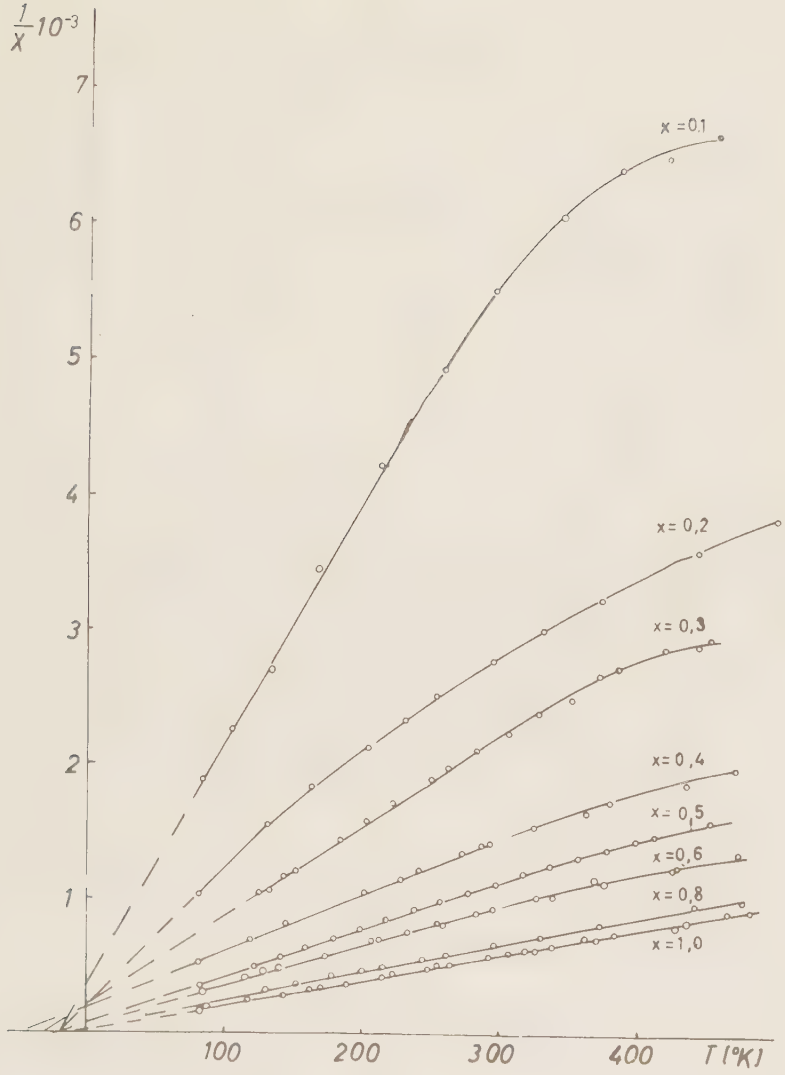


Abbildung 4 : Ergebnisse der magnetischen Messungen an der MK-Reihe $(V_{0,5x}Ta_{0,5x}Nb_{1-x})O_2$ im $1/\chi$-T-Diagramm

Tabelle 4

Suszeptibilitäten von $(V^{3+}_{0,5}Nb^{5+}_{0,5})O_2$ und $(V^{3+}_{0,5}Ta^{5+}_{0,5})O_2$

T(°K)	$\chi_{Mol(korr.)}\,10^6$ exp. $(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$		$\chi_{Mol}\,10^6$ berechnet		$\chi_{Mol(korr.)}\,10^6$
	eigene Werte	n.Rüdorff u.Märklin	$(V^{3+}_{0,5}Ta^{5+}_{0,5})O_2$	$(V^{4+}_{0,5}Ta^{4+}_{0,5})O_2$	$(V_{0,5}Nb_{0,5})O_2$ n.Rüdorff u.Märklin
84	587o	-	59oo	441o	5745
195	26oo	2475	2545	191o	261o
293	175o	171o	1695	127o	178o
373	14oo	1335	1335	995	142ɔ
473	115o	1o75	1o5o	785	1135

Die Molsuszeptibilitäten der MK $(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$-NbO_2, bezogen auf die Formel $(V_{0,5x}Ta_{0,5x}Nb_{1-x})O_2$ sind in der Tabelle 5 , Spalte 3 , aufgeführt und in der Abb.4 graphisch im $1/\chi$-T-Diagramm wiedergegeben. Wie man sieht,gilt das Curie-Weißsche Gesetz bis zu den höchsten gemessenen Temperaturen (T = 473°) nur für den NbO_2 ärmsten MK mit 2o Mol% Nb(IV). Der Θ-Wert liegt bei etwa -2o°. Mit zunehmendem Nb(IV)-Gehalt zeigt die $1/\chi$-T-Kurve bei höheren Temperaturen eine schwache Krümmung zur T-Achse und zwar ist die Abweichung von der Geraden umso größer, je kleiner die χ_{Mol}-Werte selbst sind. Im Gebiet unterhalb etwa T = 3oo° liegen die Messpunkte für die MK bis x = o,3 noch auf Geraden, die bei Extrapolation niedrige Θ-Werte von -2o bis -4o° ergeben.

Für die Abweichung vom Curie-Weißschen Gesetz bei höheren Temperaturen und steigendem Nb(IV)-Gehalt läßt sich noch keine gesicherte Erklärung geben. Auffällig ist, daß auch in den Systemen TiO_2-NbO_2 und TiO_2-VO_2 sowie in dem in Kapitel 13ɔ noch zu besprechenden System $MgTa_2O_6$-$(TiNb)O_2$ ein ganz ähnlicher Gang der $1/\chi$-T-Kurven bei höheren Temperaturen beobachtet wird.

Man kann die Abweichung vom Curie-Weißschen Gesetz damit

erklären, daß die Suszeptibilitäten durch die Beziehung

$$\chi_{Mol} = \frac{C}{T - \Theta} + A$$

wiedergegeben werden, wobei C die Curiekonstante und A der temperaturunabhängige Paramagnetismus ist. Für das reine NbO_2 beträgt dieser etwa $+50 \cdot 10^{-6}$, für Ta(V) im Pentoxid dürfte A etwa ebensogroß wie für W(VI) im WO_3, d.h. etwa $40 \cdot 10^{-6}$ pro Grammatom sein. Für die niobreichen MK mit x = 0,3 und 0,2 ergeben sich jedoch beim Versuch den Suszeptibilitätsgang nach obiger Gleichung auszuwerten, A-Werte von weit über $100 \cdot 10^{-6}$, d.h. der TIP wäre in diesen Mischkristallen weit höher als im reinen NbO_2 (siehe dazu auch 1352 und Tab.19 S. 60).

Das Umbiegen der Kurven bei höheren Temperaturen könnte auch darauf zurückzuführen sein, daß mit steigender Temperatur einzelne Nb-Nb-Bindungen aufbrechen. Denn in den Mischkristallen treten mit steigendem Nb(IV)-Gehalt Nb-Nb-Paare auf, die einen größeren Bindungsabstand als die Paare im reinen NbO_2 haben, so daß die Bindung schwächer sein dürfte und schon bei Temperaturen getrennt werden kann, bei der die Nb-Nb-Bindung im reinen NbO_2 noch nicht angegriffen wird.

Vermutlich dürften beide Ursachen, ein schwacher temperaturunabhängiger Paramagnetismus und die Aufspaltung einzelner Nb-Nb-Bindungen für den Kurvenverlauf verantwortlich sein.

Tabelle 5

Suszeptibilitäten (sämtlich $\cdot 10^6$) der MK-Reihe $(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$-NbO_2

	T(°K)	χ_{Mol}	$\chi_{Nb^{4+}}$	$\chi_{Nb^{4+}}$ in TiO_2-NbO_2
$(V_{0,4}Ta_{0,4}Nb_{0,2})O_2$	84	490	102	
	195	215	35	
	293	155	75	778
	373	125	65	658
	473	105	65	568

Fortsetzung Tabelle 5 :

	T(°K)	χ_{Mol}	$\chi_{Nb^{4+}}$	$\chi_{Nb^{4+}}$ in TiO_2-NbO_2
$(V_{0,3}Ta_{0,3}Nb_{0,4})O_2$	84	345o	-18o	
	195	155o	- 25	735
	293	11oo	125	585
	373	9oo	15o	525
	473	75o	15o	465
$(V_{0,25}Ta_{0,25}Nb_{0,5})O_2$	84	284o	-19o	
	195	128o	- 4o	286
	293	9oo	+ 5o	256
	373	735	7o	246
	473	61o	7o	24o
$(V_{0,2}Ta_{0,2}Nb_{0,6})O_2$	84	2ooo	-58o	
	195	97o	-116	2oo
	293	71o	+ 17	185
	373	59o	+ 5o	18o
	473	51o	+ 83	175
$(V_{0,15}Ta_{0,15}Nb_{0,7})O_2$	84	156o	-287	
	195	65o	-186	135
	293	465	- 86	125
	373	38o	- 86	122
	473	33o	- 21	12o
$(V_{0,1}Ta_{0,1}Nb_{0,8})O_2$	84	925	-311	
	195	475	- 56	82
	293	36o	+ 13	78
	373	312	+ 4o	75
	473	28o	+ 63	72
$(V_{0,05}Ta_{0,05}Nb_{0,9})O_2$	84	52o	- 74	
	195	252	- 9	5o
	293	184	+ 1o	5o
	373	16o	+ 22	5o
	473	149	+ 38	5o

Fortsetzung Tabelle 5 :

	T(°K)	χ_{Mol}	$\chi_{Nb^{4+}}$	$\chi_{Nb^{4+}}$ in TiO_2-NbO_2
NbO_2	78	53		
	195	49		
	295	44		
	373	47		
	473	48		

1213 Versuch der Berechnung der Suszeptibilität von Nb(IV) in den Mischkristallen

Um zu prüfen, ob sich die Suszeptibilitäten der MK $(V_{0,5x}Ta_{0,5x}Nb_{1-x})O_2$ additiv aus dem V(III)Ta(V)-Anteil und einem Nb(IV)-Anteil zusammensetzen, wurden von den gefundenen Molsuszeptibilitäten in Tabelle 5 , Spalte 3 der Anteil $(V_{0,5x}Ta_{0,5x})$, wie er sich aus den experimentellen χ_{Mol}-Werten für $(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$ in Tabelle 4 berechnet, in Abzug gebracht. Die sich dann für Nb_{1-x} ergebende Beträge wurden auf 1-Grammatom Nb, $\chi_{Nb^{4+}}$, umgerechnet. Diese Werte sind in der Tabelle 5 in der 4.Spalte aufgeführt. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte die $\chi_{Nb^{4+}}$-Werte aus der MK-Reihe $(Ti_xNb_{1-x})O_2$ für gleiches x mit aufgenommen.

Das Ergebnis ist ganz ähnlich, wie bei der eingangs erwähnten MK-Reihe $(V_{0,5}Nb_{0,5})O_2$-NbO_2. Nur für den niobärmsten MK mit 2o Mol% ergeben sich $\chi_{Nb^{4+}}$-Werte, die mit den entsprechenden Werten aus der Reihe TiO_2-NbO_2 annähernd übereinstimmen. Bei höheren Nb-Gehalten liegen die $\chi_{Nb^{4+}}$-Werte zu niedrig und werden bei tiefen Temperaturen negativ.

Ein Valenzwechsel, wie er von Märklin [7] für das System $(V_{0,5}Nb_{0,5})O_2$-NbO_2 angenommen wurde, müßte hier zu V(IV)Ta(IV) mit 4-wertigem Tantal führen. Dies ist aber äußerst unwahrscheinlich, da TaO_2 thermodynamisch instabil ist, siehe dazu 122 . Zwar lassen sich, wie in dem folgenden Abschnitt beschrieben wird, bei 12oo°C bis zu etwa 1o bis 15 Mol% TaO_2 in NbO_2

einbauen, aber nur unter den drastischen Bedingungen einer Reduktion mit Wasserstoff bei dieser Temperatur. Ein freiwillig verlaufender Valenzwechsel V(III)Ta(V) ⟶ V(IV)Ta(IV) dürfte thermodynamisch nicht möglich sein. Selbst wenn man annähme, daß das 4-wertige Tantal im MK durch Nb-Ta oder Ta-Ta-Bindungen stabilisiert würde, müßte der V(IV)-Ta(IV)-Anteil wesentlich geringer sein, als der V(IV)-Nb(IV)-Anteil in der entsprechenden Niobphase, so daß sich in der hier untersuchten Reihe höhere bzw. weniger negative χ_{Nb}^{4+}-Werte ergeben sollten. Das ist aber nicht der Fall.

Nun kann man einwenden, daß die magnetischen Messungen nicht genau genug sind, um eine derartige Rechnung durchzuführen. Der Fehler in den Suszeptibilitäten dürfte bei der verwendeten Apparatur bei maximal ± 3 % liegen [12]. Der Fehler in dem in Abzug gebrachten V(III)Ta(V)-Anteil ist sicher kleiner als 3 %, da die Werte nur wenig über dem theoretischen "Nur-Spin"-Wert liegen und, wie die Messungen an dem MK mit TiO_2 gezeigt haben, durch eine MK-Bildung nicht beeinflußt werden. Selbst wenn man die etwas niedrigen "Nur-Spin"-Werte von Spalte 4 in Tabelle 4 einsetzt, ändert sich an dem Ergebnis kaum etwas. Um zu positiven Werten für χ_{Nb}^{4+} in den MK mit z.B. x = 0,6 zu kommen, müßten die gefundenen χ_{Mol}-Werte bei 195°K um 7 %, und bei 84°K sogar um 18 % höher liegen. Den gleichen χ_{Nb}^{4+}-Wert, wie er sich in dem MK TiO_2-NbO_2 bei 195°K ergibt - nämlich $200 \cdot 10^{-6}$ (siehe Tabelle 5 , Spalte 5) -, würde man erst erhalten, wenn die gefundene Molsuszeptibilität der MK bei dieser Temperatur um 17,5 % höher läge! Diese Abweichungen liegen also weit außerhalb der Fehlergrenze.

Das Ergebnis der Untersuchung ist also, daß die Hypothese vom Valenzwechsel nicht richtig ist. Da die Abweichungen der berechneten χ_{Nb}-Werte in beiden Systemen annähernd gleich groß sind, muß wohl auch die Ursache für die Abweichung in beiden Systemen die gleiche sein. Beiden Systemen ist das V(III) gemeinsam. Eine Suszeptibilitätserniedrigung durch V-V-Bindungen ist auszuschließen, da solche in den reinen Verbindungen $VNbO_4$ und $VTaO_4$ nicht auftreten und ihre Bildung durch den Einbau von Nb(IV) nicht hervorgerufen werden können. Also bleibt nur, daß

V^{3+}-Ionen mit Nb^{4+}-Ionen V-Nb-Bindungen bilden, die eine Suszeptibilitätserniedrigung zur Folge haben. Bindungen zwischen verschiedenartigen Kationen sind nichts Ungewöhnliches, nachdem in den Systemen MoO_2-WO_2 und in der $Zn_2(Mo_{3-x}W_x)O_8$-Phase Bindungen zwischen Mo und W nachgewiesen sind [5)7)]. Selbst in den Me_6-Cluster-Verbindungen der niederen Halogenide von Niob und Tantal können Nb-Ta-Bindungen auftreten [13)].

122 Zur Frage der Stabilität des Tantaldioxids TaO_2

Der im vorangegangenen Abschnitt 1213 diskutierte Valenzwechsel $V(III)Ta(V) \longrightarrow V(IV)Ta(IV)$ in einer Rutilphase regte zu Versuchen über die Stabilität von TaO_2 an.

Wenn man innerhalb einer Gruppe des Periodensystems von oben nach unten fortschreitet, nimmt die Stabilität der höchsten Oxidationsstufe der Nebengruppenelemente zu, während sie bei den Hauptgruppenelementen von den niederen zu den höheren Perioden abfällt. VCl_5 existiert nicht, während $NbCl_5$ und $TaCl_5$ stabile Verbindungen darstellen. Parallel mit der Zunahme der Beständigkeit der höchsten Oxidationsstufe nimmt aber die Stabilität mittlerer und niederer Ladungsstufen vom Vanadin zum Tantal hin ab. VO_2 und NbO_2 sind stabile Oxide, wohingegen die Existenz eines TaO_2 umstritten ist.

Reines TaO_2 ist bisher nicht dargestellt worden. Nach Schönberg [14)] soll durch Oxidation von TaC im Wasserdampfstrom bei Anwesenheit von NH_3 (1100°C) TaO_2 neben anderen Tantalsauerstoffphasen entstehen. Krylov [15)] berichtete sogar über magnetische Messungen an TaO_2, doch war das Präparat weder durch Analyse noch durch röntgenographische Daten charakterisiert.
Andere Autoren [4)16)17)] haben sich erfolglos um die Darstellung von TaO_2 bemüht, sei es durch Reduktion von Ta_2O_5 mit Wasserstoff oder mit Tantalpulver, oder durch vorsichtige Oxidation von Tantalmetall mit Sauerstoff.

Trotz dieser erfolglosen Versuche wurde die Reduktion von Ta_2O_5 zu TaO_2 erneut untersucht.

Das hexagonale ß-Ta_2O_5 wandelte sich bei ungefähr 1350°C in rhombisches α-Ta_2O_5 um [18]. Erfahrungsgemäß ist dann die Verbindung besonders reaktiv, da sich das Gitter in einem Umordnungszustand befindet. Ausgehend von einem Ta_2O_5-Präparat, das aus Tantalpulver unter milden Reaktionsbedingungen bei 650°C im Sauerstoffstrom hergestellt war, lieferte die Reduktion mit reinstem Wasserstoff bei der Umwandlungstemperatur des Pentoxids zwar schwarze Produkte, doch zeigte eine Oxidationsgradbestimmung, daß die Verbindung nur wenig Sauerstoff abgegeben hatte. Auf den Zählrohraufnahmen der reduzierten Präparate waren ausschließlich die Interferenzen von α- und ß-Ta_2O_5 zu erkennen.

Nach diesen vergeblichen Versuchen wurde ein ganz anderer Weg beschritten: Durch die Entfernung des Halogens aus einem Tantaloxidhalogenid TaO_2X sollte man zu TaO_2 gelangen können. Von den Tantaloxidhalogeniden ist nur das Fluorid TaO_2F leicht zugänglich. Man erhält es durch Überleiten von Frigen, CCl_2F_2, über Ta_2O_5 bei 600°C [19]. Dieses TaO_2F wurde mit Lithiumhydrid LiH im Hochvakuum auf 550°C während 5 - 10 Stunden erhitzt. Dabei entstanden dunkel graue Produkte. Die Röntgendiagramme zeigten jedoch keine Interferenzen, die einem etwa entstandenen TaO_2 zugeordnet werden können. Nur die Interferenzen von Ta_2O_5, Tantalmetall, $LiTaO_3$ und LiF waren vorhanden. Aus dem Auftreten von Tantalmetall und LiF muß geschlossen werden, daß die gewünschte Reaktion $TaO_2F + LiH \longrightarrow TaO_2 + LiF + 1/2\ H_2$ zunächst stattgefunden hat, daß aber das entstandene Tantaldioxid sofort in Ta und Ta_2O_5 disproportioniert ist.

Baut man das in reiner Form nicht beständige "TaO_2" in NbO_2 ein, so sollte dadurch bis zu einem gewissen Gehalt an "TaO_2" eine Stabilisierung des Ta^{4+} eintreten. Tatsächlich erhielten auch Schäfer und Mitarbeiter [20] durch Reduktion von Nb_2O_5-Ta_2O_5 Mischungen mit Wasserstoff bei kleinen Tantalgehalten Mischkristalle $(Ta_xNb_{1-x})O_2$ mit Rutilstruktur. Bei einem Ta-Gehalt von 18 Mol% (x = 0,18) trat jedoch neben der Dioxidmischphase die unveränderte $(Nb,Ta)_2O_5$ Ausgangsphase auf. Kürzlich gelang Morawietz [21] die Darstellung von MK $(Ta_xNb_{1-x})O_2$ mit $0{,}2 < x < 0{,}65$ durch Umsetzungen stöchiometrischer Mischungen von Nb und Ta-Metall mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5 bei 1600°C.

Eigene Versuche, MK des Systems $(Ta_xNb_{1-x})O_2$ durch Reduktion von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 Mischungen mit Wasserstoff darzustellen, führten zu einer homogenen Dioxidmischphase mit 1o Mol% TaO_2 (x = o,1). Bei der Reduktion (115o - 125o°C) wurde von Nb_2O_5-Ta_2O_5-Mischphasen ausgegangen, die durch Oxidation eines Gemisches aus Niob und Tantalpulver bei niedriger Temperatur (65o°C) gewonnen worden waren.
Die Zählrohraufnahme des MK $(Ta_{o,1}Nb_{o,9})O_2$ zeigte nur die dem Rutiltyp zukommenden Linien und unterschied sich deutlich von Röntgenaufnahmen eines Präparats, das durch Erhitzen von 9o Mol% NbO_2 und 1o Mol% $TaO_{2,5}$ bei 12oo°C unter Luftausschluß hergestellt worden war. Bei dem letzteren waren die Reflexe des Ta_2O_5 deutlich zu erkennen.
Für den MK $(Ta_{o,1}Nb_{o,9})O_2$ ergaben sich folgende Gitterabmessungen:

$$a = 4,82_9 \text{ Å} \qquad c = 2,99_7 \text{ Å}$$

Zum Vergleich die Werte für reines NbO_2:

$$a = 4,84_o \text{ Å} \qquad c = 2,99_1 \text{ Å}$$

Bei Erhöhung des Tantalgehalts über 1o Mol% in dem Ausgangsprodukt wurde nicht mehr das gesamte Ta_2O_5 reduziert. Schon bei der Zusammensetzung 15 Mol% Ta_2O_5 und 85 Mol% Nb_2O_5 blieb trotz Verlängerung der Reaktionszeit eine Teil des Ta_2O_5 unreduziert. Wie die Zählrohraufnahmen zeigten, trat stattdessen eine weitergehende Reduktion des NbO_2 zu NbO und Niobmetall ein.

Nach diesen Untersuchungen ergibt sich die Frage, ob "TaO_2" überhaupt thermodynamisch stabil sein kann.
In der folgenden Tabelle 6 sind dazu die experimetell bestimmten Bildungsenthalpien für einige Verbindungen der 5.Nebengruppe des Periodensystems zusammengestellt [22)23)].

Tabelle 6

Bildungsenthalpien ΔH^B_{298} in kcal

einiger vierwertiger Verbindungen der 5. Nebengruppe des Periodensystems

VO_2	-172,5	VCl_4	-140
NbO_2	-191	$NbCl_4$	-166
TaO_2		$TaCl_4$	-169

Aus dem Gang der Bildungsenthalpien, die in der Tabelle 6 für Oxide und Chloride von V, Nb, Ta der Ladungsstufen +4 angegeben sind, sollte man für TaO_2 eine Bildungsenthalpie von ungefähr 195 kcal erwarten.
Nach der Reaktionsgleichung

$$5\ TaO_2 \longrightarrow 2\ Ta_2O_5 + 1\ Ta \qquad \Delta H_{298} = -13\ kcal$$

wäre dann ein Zerfall des TaO_2 bei Zimmertemperatur begünstigt, wenn man die grobe Abschätzung von $\Delta H^B_{298\ TaO_2}$ gelten lassen will. Für $\Delta H^B_{298\ Ta_2O_5}$ wurde -489 kcal eingesetzt. Reaktionsentropien können bei derartigen Approximationen vernachlässigt werden, da sie für Festkörperreaktionen gering sind.
Für die Reaktion

$$5\ NbO_2 \longrightarrow 2\ Nb_2O_5 + 1\ Nb \qquad \Delta H_{298} = +\ 75\ kcal$$

ergibt sich mit $\Delta H^B_{298\ Nb_2O_5} = -\ 455$ kcal dagegen eine endotherme Reaktionsenthalpie; deshalb ist NbO_2 bei Zimmertemperatur thermodynamisch stabil.
Auch Morawietz [21] weist nach, daß TaO_2 gegenüber dem Zerfall in Tantalmetall und Tantalpentoxid instabil ist. Aus dem Ende der oben erwähnten MK-Reihe $(Ta_xNb_{1-x})O_2$ auf der TaO_2-reichen Seite (x = 0,65) konnte er die freie Energie ΔG für die Reaktion

$$5\ TaO_2 \longrightarrow 2\ Ta_2O_5 + Ta$$

für 1600°C zwischen ΔG = -21 kcal - 0kcal abschätzen. Da die Reaktionsentropie nur gering sein kann, geht auch aus diesem Wert in Übereinstimmung mit der vorstehenden Abschätzung des ΔH Wertes hervor, daß die Disproportionierung thermodynamisch begünstigt ist.

123 Die MK-Reihe $(Cr_{0,5}Ta_{0,5})O_2$-NbO_2

Wie im Kapitel 1213 gezeigt werden konnte, spricht die Auswertung der magnetischen Messungen an der MK-Reihe $(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$-NbO_2 dafür, daß die V^{3+}-Ionen mit den Nb^{4+}-Ionen V-Nb-Bindungen bilden. Auf der Suche nach einem weiteren Doppeloxid mit Rutilstruktur, das zur MK-Bildung mit NbO_2 geeignet erschien, bot sich $CrTaO_4$ an. $CrTaO_4$ schien aus folgenden Gründen vorteilhaft zu sein:

1. Das magnetische Moment des freien Cr^{3+}-Ions ($3d^3$) ist unabhängig von Temperatur und Spin-Bahn-Kopplungseinflüssen.
2. In $CrTaO_4$ ist ein Elektronenübergang vom Cr^{3+} zum Ta^{5+} $(Cr^{3+}, Ta^{5+}) \longrightarrow (Cr^{4+}, Ta^{4+})$ mit Sicherheit auszuschliessen.
3. Cr^{3+}-Ionen zeigen in weit geringerem Maß als V^{3+}-Ionen die Tendenz, direkte Me-Me-Bindungen zu bilden, weil die 3d-Orbitale im Cr^{3+}-Ion weniger weitreichend sind. Nach Goodenough [24] treten Kationen-Kationen-Wechselwirkungen erst unterhalb eines "kritischen" Ionenabstandes R_c auf. Dieser beträgt für Cr^{3+} etwa $R_{c(Cr^{3+})} \sim 2{,}80$ Å. Da in den Rutil- und Trirutilphasen der kürzeste Kationen-Kationen-Abstand etwa 3 Å (das ist der Wert der c-Achse) beträgt, ist eine direkte Wechselwirkung Cr^{3+}-Cr^{3+} oder Cr^{3+}-Nb^{4+} in $CrTaO_4$-NbO_2-MK nicht zu erwarten.

Das Ausgangsglied der MK-Reihe $CrTaO_4$ wurde aus Cr_2O_3 und Ta_2O_5 durch 72-stündiges Glühen bei 1200 °C an der Luft dargestellt. Die Farbe der Verbindung war braun. Die MK wurden durch Glühen auf 1200 °C in evakuierten Quarzampullen gewonnen. Sie fielen als schwarze pulverförmige Produkte an. Für $CrTaO_4$ sowie für die MK mit NbO_2 wurden die folgenden Gitterkonstanten gefunden:

Tabelle 7

Gitterkonstanten der MK-Reihe $CrTaO_4$-NbO_2

		a(Å)	c(Å)
$(Cr_{0,5}Ta_{0,5})O_2$		$4,63_7$	$3,01_9$
	Lit.:[11]	$4,64_1$	$3,01_8$
$(Cr_{0,375}Ta_{0,375}Nb_{0,25})O_2$		$4,68_0$	$3,01_7$
$(Cr_{0,25}Ta_{0,25}Nb_{0,5})O_2$		$4,73_9$	$3,01_2$
$(Cr_{0,15}Ta_{0,15}Nb_{0,7})O_2$		$4,77_0$	$3,00_6$

Der Verlauf der Gitterkonstanten ist in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in Abbildung 5 aufgetragen.

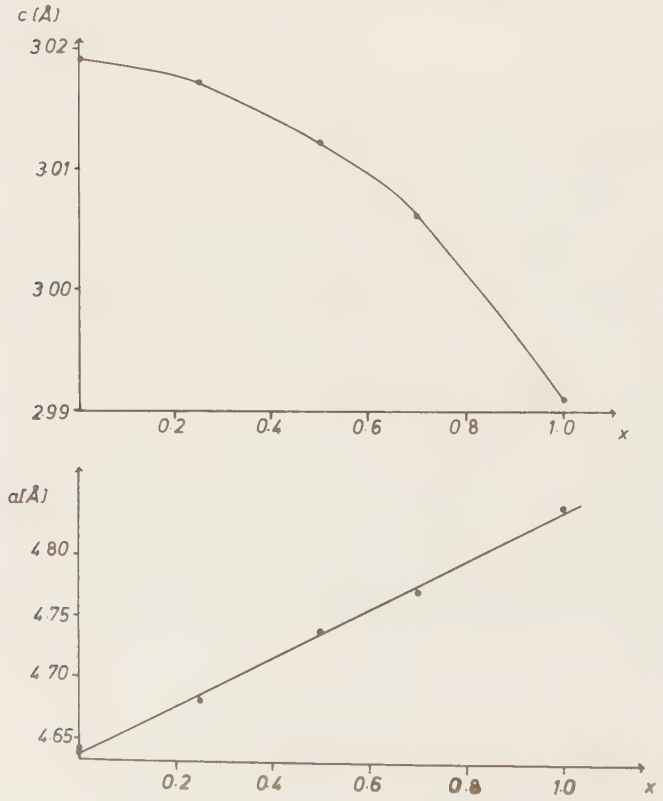


Abbildung 5 : Gitterkonstanten der MK-Reihe
$(Cr_{0,5(1-x)}Ta_{0,5(1-x)}Nb_x)O_2$

Nach dem Verlauf der Gitterkonstanten zu urteilen, bildet $CrTaO_4$ mit NbO_2 eine lückenlose MK-Reihe $(Cr_{o,5(1-x)}Ta_{o,5(1-x)}Nb_x)O_2$. In dem untersuchten Gebiet $o < x < o,7$ tritt der einfache tetragonale Rutiltyp auf. Ob bei höheren NbO_2-Gehalten der Übergang zur NbO_2-Struktur kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt, wurde nicht untersucht.

$CrTaO_4$ und der MK mit der Zusammensetzung $(Cr_{o,375}Ta_{o,375}Nb_{o,25})O_2$ wurden magnetisch gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Abbildung 6 bringt die Werte im $1/\chi$-T-Diagramm.

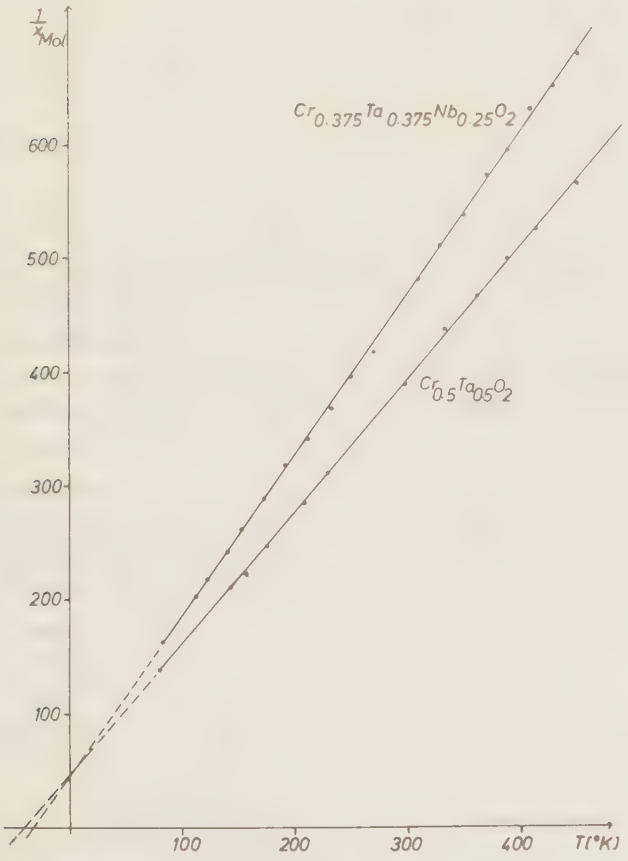


Abbildung 6 : $1/\chi_{Mol}$-T-Diagramm von $(Cr_{o,5}Ta_{o,5})O_2$ und $(Cr_{o,375}Ta_{o,375}Nb_{o,25})O_2$

Tabelle 8

Suszeptibilitäten von $(Cr_{0,5}Ta_{0,5})O_2$ sowie des MK mit 25 Mol% NbO_2

T(°K)	$\chi_{Mol}\ 10^6$				$\chi_{Nb^{4+}}$
	$(Cr_{0,5}Ta_{0,5})O_2$		$(Cr_{0,375}Ta_{0,375}Nb_{0,25})O_2$	$(Cr_{0,375}Ga_{0,125}Ta_{0,5})O_2$	im MK
	gef.	ber.			
	$\Theta = -40^o$		$\Theta = -32^o$		
84	7000	11053	5950		
195	3690	4775	3130	3060	280
293	2630	3175	2190	2130	240
373	2100	2495	1750	1700	200
473	1690	1963	1380	1370	40

$CrTaO_4$ gehorcht dem Curie-Weißschen Gesetz mit $\Theta = -40^o$. Dieser verhältnismäßig hohe Wert und die Abweichungen der Suszeptibilitäten von dem "Nur-Spin"-Wert in Spalte 3 der Tabelle 8 zeigen, daß im $CrTaO_4$ antiferromagnetische Wechselwirkungen vorhanden sind. Auch die Suszeptibilitäten des MK mit 37,5 Mol% Cr(III) und 25 Mol% Nb(IV) befolgen das Curie-Weißsche Gesetz, doch ist der O-Wert mit -32^o etwas niedriger.

Eine Berechnung der Suszeptibilitäten des Nb(IV) in den MK aus der gemessenen Molsuszeptibilität ist hier wegen des Antiferromagnetismus des "unverdünnten" $CrTaO_4$ mit einer beträchtlichen Unsicherheit verbunden. Greifeneder [25] hat durch Untersuchung der MK-Reihe $CrTaO_4$-$GaTaO_4$ zeigen können, daß die Suszeptibilität des Cr(III) bei diamagnetischer Verdünnung durch Ga(III), wie zu erwarten war, ansteigt. Eine "Verdünnung" der Cr^{3+}-Ionen im $CrTaO_4$ durch Einbau von NbO_2 sollte sich auf die Suszeptibilität des Cr(III) etwa in gleicher Weise auswirken wie die Substitution von Chrom durch Gallium in den $(Cr,Ga)TaO_4$ MK . Obwohl dies sicher nicht exakt zutrifft, wurde dennoch der Versuch unternommen die Suszeptibilität des Nb(IV) in den MK zu berechnen. Für die Suszeptibilität des Cr(III)Ta(V)-Anteils wurde aus den oben dargelegten Gründen nicht von den Werten

des "reinen" $CrTaO_4$ ausgegangen, sondern es wurde der Wert eines $CrTaO_4$-$GaTaO_4$-MK mit der gleichen Cr(III)-Konzentration (37,5 Mol%) eingesetzt. Die χ_{Mol}-Werte dieses MK sind der Arbeit von Greifeneder entnommen und in Tabelle 8 Spalte 5 eingesetzt. Wie man sieht, liegen diese Werte für alle Temperaturen niedriger als die χ_{Mol}-Werte des MK mit NbO_2, d.h. es ergeben sich für die Suszeptibilität des Nb(IV) positive Werte. Die auf 1 g-Atom Nb(IV) berechneten Werte sind in der letzten Spalte aufgeführt. Diese sind zwar niedriger als die $\chi_{Nb^{4+}}$-Werte in den entsprechenden MK TiO_2-NbO_2 (vgl. Tabelle 5), doch ist dies wegen der Ungenauigkeit der Berechnung nicht überraschend, denn es wird ja die Differenz zwischen zwei großen Werten gebildet. Es sei erwähnt, daß, wenn man bei der Berechnung von den Suszeptibilitäten des reinen $CrTaO_4$ in Spalte 2 ausgeht, sich etwa 4 mal größere $\chi_{Nb^{4+}}$-Werte ergeben.

Bei aller Vorsicht hinsichtlich der Aussagen aus den Auswertungen der magnetischen Messungen läßt sich qualitativ über das System $(Cr_{0,5}Ta_{0,5})O_2$-NbO_2 folgendes feststellen:

1. Wie eingangs schon vermutet wurde, treten direkte Cr-Nb-Bindungen, die zu einer Suszeptibilitätserniedrigung führen würden, in nennenswertem Umfang nicht auf. Insofern unterscheidet sich das System $CrTaO_4$-NbO_2 von dem analogen System $VTaO_4$-NbO_2.
2. Durch die MK-Bildung mit $(Cr_{0,5}Ta_{0,5})O_2$ wird ähnlich wie durch die MK-Bildung mit TiO_2 ein Teil der Nb-Nb-Bindungen aufgespalten, wie die gegenüber dem reinen NbO_2 höheren $\chi_{Nb^{4+}}$-Werte erkennen lassen.

13 Systeme Trirutil-Rutil (TiO_2, NbO_2, VO_2), Columbit-Rutil

Die bisher besprochenen Untersuchungen ergaben keine Möglichkeit, die Suszeptibilitäten des freien Nb^{4+}-Ions genau zu bestimmen, da im System $(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$-NbO_2 wahrscheinlich V-Nb-Bindungen auftreten und im System $(Cr_{0,5}Ta_{0,5})O_2$-NbO_2 die antiferromagnetischen Wechselwirkungen der Cr(III)-Ionen nicht exakt erfaßt werden können. Auf der Suche nach Oxiden, die mit NbO_2 MK bilden und gleichzeitig als diamagnetische Verdünnung wirken könnten, boten sich die Verbindungen $MgTa_2O_6$ mit Trirutilstruktur sowie die entsprechende Niob(V)-Verbindung, $MgNb_2O_6$, mit Columbitstruktur an.

131 Die Trirutilstruktur

$MgTa_2O_6$ kristallisiert nach Untersuchungen von Byström et al.[26] wie einige andere Verbindungen $Me^{2+}Me^{5+}_2O_6$ mit Me^{2+} = Fe, Co, Ni und Me^{5+} = Sb, Ta im sogenannten Trirutilgitter. In den letzten Jahren konnten neben diesen 2,5-Trirutilen auch andere Kombinationen gefunden werden [5)27)]:

3,6-Trirutile: $Me^{3+}_2Me^{6+}O_6$ mit Me^{3+} = Cr, Fe, Ga, V, Rh
mit Me^{6+} = W, Te

1,5,6-Trirutile: $Me^{+}Me^{5+}Me^{6+}$ mit Me^{+} = Li
Me^{5+} = Nb, Ta
Me^{6+} = W, Mo

Die Trirutilstruktur (Abb. 7) wurde von Byström an Hand von Pulveraufnahmen am Beispiel der Verbindung $ZnSb_2O_6$ aufgeklärt. Die Raumgruppe ist $P4_2/mnm$ (Nr. 136), die Elementarzelle enthält 2 Formeleinheiten $Me^{2+}Me^{5+}_2O_6$.

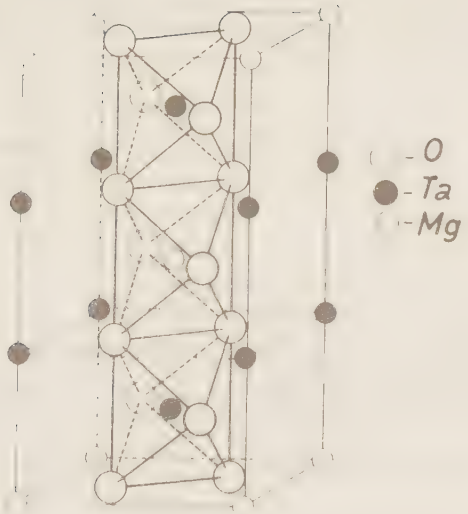


Abbildung 7 : Die Trirutilstruktur

Die Punktlagen sind wie folgt:

Me^{2+}	(2a)	(000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$)	
Me^{5+}	(4e)	$\pm$(00z; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$+z)	z = 0,333
O_1	(4f)	$\pm$(x,x,0; $\frac{1}{2}$+x, $\frac{1}{2}$-x, $\frac{1}{2}$)	x = 0,306
O_2	(8j)	$\pm$(x,x,z; $\bar{x},\bar{x},z$; $\frac{1}{2}$+x, $\frac{1}{2}$-x, $\frac{1}{2}$+z; $\frac{1}{2}$-x, $\frac{1}{2}$+x, $\frac{1}{2}$+z)	
		x = 0,302	z = 0,328

Einer Elementarzelle des Trirutils entsprechen 3 in Richtung der c-Achse aufeinanderfolgende Elementarzellen des einfachen Rutils, wobei die Kationenplätze nicht mehr statistisch sondern in Richtung der c-Achse in geordneter Folge z.B.

Mg^{2+}-Ta^{5+}-Ta^{5+} besetzt sind (vgl. Abbildung 7).
Die Zählrohraufnahmen der Trirutile unterscheiden sich wegen der dreimal so großen c-Achse von denen der einfachen Rutile durch zusätzliche Linien (Abbildung 8 zeigt eine Zählrohraufnahme von $MgTa_2O_6$).

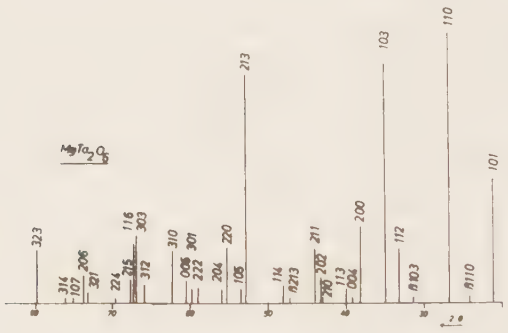


Abbildung 8 : Strichdiagramm von $MgTa_2O_6$

Die Stabilität oxidischer Trirutilverbindungen ist anscheinend an die Bedingung geknüpft, daß der Ladungsunterschied zwischen den niedrig und den hoch geladenen Kationen mindestens drei Einheiten beträgt. Verbindungen der Zusammensetzung $V^{3+}Ti^{4+}Ta^{5+}O_6$ oder $Ti^{4+}Nb_2^{4+}O_6$, die aus $VTaO_4$ und TiO_2 bzw. TiO_2 und NbO_2 dargestellt worden sind, kristallisieren im einfachen Rutilgitter.

Im übrigen ist das Auftreten der Trirutilstruktur an dieselben geometrischen Bedingungen geknüpft wie das der einfachen Rutilstruktur. Wenn eine gewisse Größe des Radius von Me^{2+} oder der Differenz $r_{Me^{2+}} - r_{Me^{5+}}$ überschritten wird, ist der Trirutil nicht mehr stabil: $MgSb_2O_6$ (Trirutil) - $MnSb_2O_6$ (Columbit).

1311 Versuche der Neuberechnung des z-Parameters der Ta-Ionen für $MgTa_2O_6$

Wie aus dem z-Parameter der Kationen in der Lage (4e) hervorgeht, sind die Abstände in Richtung der c-Achse zwischen den Kationen gleich. Man sollte aber erwarten, daß z.B. im $MgTa_2O_6$ die Abstände zwischen den hoch geladenen Ta^{5+}-Ionen größer sind

als zwischen Mg^{2+} und Ta^{5+}. Deshalb wurde am $MgTa_2O_6$ eine Bestimmung der z-Parameter der Kationen vorgenommen.
Die Berechnung wurde mit den beobachteten Intensitäten einer Pulver-Diffraktometer-Aufnahme durchgeführt. Der Gang der Berechnungen wird im experimentellen Teil näher beschrieben. Für z_{Ta} = 0,3313 ergab sich ein minimaler R-Faktor (R = 6,5 %).

Wenn dieser Berechnung auch kein allzu großes Gewicht beigelegt werden kann, da sich die Auswertung auf nur 3o Interferenzen von Pulveraufnahmen stützt, so ist doch wohl sicher, daß die Abstände der Kationen in z-Richtung nicht alle untereinander gleich sind. Das Ergebnis bestätigt die Erwartung, daß der Abstand zwischen den hoch geladenen Ta^{5+}-Ionen mit 3,1o Å größer ist als der Abstand Mg-Ta mit nur 3,o4 Å. Nachdem es mit Unterstützung von Privatdozent Dr. Müller-Buschbaum, Gießen, gelungen ist, $MgTa_2O_6$-Einkristalle im Plasmabrenner darzustellen, sollen an diesen die genauen Abstände noch einmal überprüft werden.

Erwähnt sei, daß nach entsprechenden Berechnungen von Kornelson [5] an den beiden 3,6-Trirutilen Cr_2WO_6 und V_2WO_6 die Cr-Cr-Abstände und die V-V-Abstände kleiner als die Cr-W- und V-W-Abstände sind. Die Abweichungen von dem z-Parameter = 0,333 sind hier also gerade entgegengesetzt wie bei $MgTa_2O_6$, was damit zu erklären ist, daß die Abstoßung zwischen Cr^{3+}-Cr^{3+} und V^{3+}-V^{3+} kleiner als zwischen Cr^{3+}-W^{6+} und V^{3+}-W^{6+} ist.

132 Mischkristalle $MgTa_2O_6$ - TiO_2

Vor der Untersuchung der MK-Reihe $MgTa_2O_6$-NbO_2 sollte geprüft werden, wie weit überhaupt MK-Bildung zwischen Trirutil und einfachem Rutil möglich ist. Hierüber ist bisher wenig bekannt. Bayer [27] beobachtete in dem System Cr_2WO_6-TiO_2 Mischkristallbildung zwischen den beiden Komponenten. Er stellte fest, daß sich Cr_2WO_6 in TiO_2 löst, und zwar bei 1o2o°C bis zu ungefähr 25 Mol% (Grenzzusammensetzung $(Cr_{0,33}W_{0,17}Ti_{0,5})O_2$). Doch soll die Löslichkeit stark von der Darstellungstemperatur abhängig sein. Umgekehrt wurde keine Löslichkeit der Rutilverbindung im Trirutil gefunden.

Die eigenen Untersuchungen befaßten sich mit der MK-Reihe $MgTa_2O_6$-TiO_2. Das Ausgangsglied der MK-Reihe, $MgTa_2O_6$, wurde aus den Oxiden MgO und Ta_2O_5 an der Luft bei 1300°C hergestellt. Zur vollkommenen Umsetzung von $MgTa_2O_6$ und TiO_2 zu MK waren Temperaturen bis zu 1400°C notwendig.

Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung ist, daß im System $MgTa_2O_6$-TiO_2 eine lückenlose MK-Bildung stattfindet. In der folgenden Tabelle sind die Gitterkonstanten der MK-Reihe zusammengestellt.

Tabelle 9

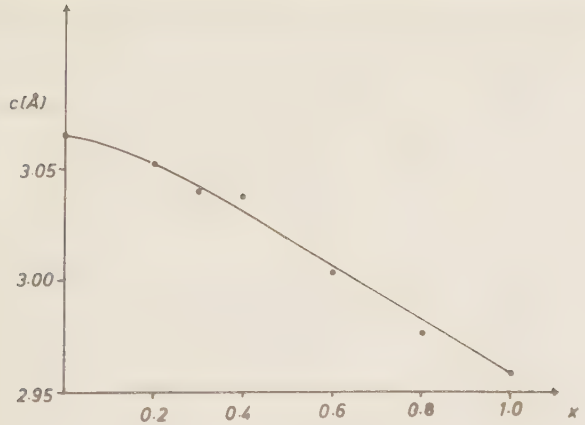
Gitterkonstanten der MK $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}Ti_x\right]O_2$

x		a(Å)	c_{Rutil}	$c_{Trirutil}$	(Å) c/a
0	= $(Mg_{0,33}Ta_{0,67})O_2$	$4,71_3$	$3,06_5$	$9,19_6$	$0,65_{03}$
0,2		$4,69_6$	$3,05_2$	$9,15_6$	$0,649_9$
0,3		$4,68_3$	$3,03_9$	$9,11_7$	$0,648_9$
0,4		$4,67_8$	$3,03_7$		$0,649_2$
0,6		$4,64_5$	$3,00_3$		$0,646_5$
0,8		$4,61_1$	$2,97_6$		$0,645_4$
1,0	= TiO_2	$4,59_4$	$2,95_8$		$0,643_8$

Beim Einbau von TiO_2 in $MgTa_2O_6$ bleibt zunächst das Trirutilgitter erhalten und zwar bis etwa zu einem Gehalt von 30 Mol% TiO_2. Auf einer Zählrohraufnahme eines MK der Zusammensetzung $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,6}Ti_{0,4}\right]O_2$ (x = 0,4) findet man nur noch die Interferenzen der einfachen Rutilstruktur. Die Trirutilstruktur geht also anscheinend kontinuierlich in die Rutilstruktur über, denn die Überstrukturinterferenzen nehmen mit zunehmendem TiO_2-Gehalt ab.

In Abbildung 9 sind die Gitterkonstanten der MK in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Die Messwerte weichen zum Teil beträchtlich von der Kurve ab. Der Grund dieser Abweichungen liegt in den nicht immer scharfen Röntgeninterferenzen, deren Ausmessung daher nur zu ungenauen Gitterkonstanten führte. Die a-Werte fallen mit steigendem TiO_2-Gehalt,

in etwa demselben Maße fallen auch die c-Werte.



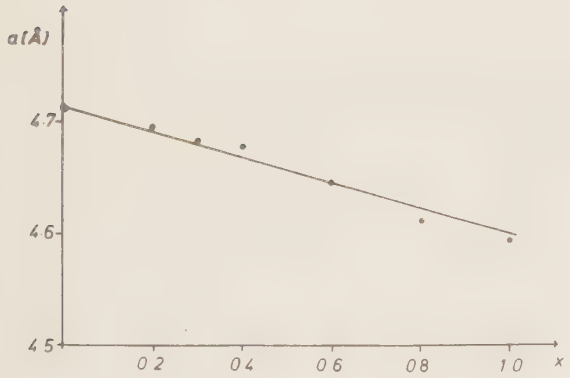


Abbildung 9 : Gitterkonstanten der MK-Reihe
$\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}Ti_x\right]O_2$

133 Das System $MgTa_2O_6$ - NbO_2

1331 Darstellung und röntgenographische Untersuchungen der MK

Die Umsetzung der Ausgangsoxide $MgTa_2O_6$ und NbO_2 erfolgte bei 1200°C in evakuierten Quarzampullen mit Korundeinsatz. Homogene Präparate mit höherem Gehalt an $MgTa_2O_6$ als 50 Mol% $(Mg_{0,33}Ta_{0,67})O_2$ und mehr konnten erst durch Erhitzen im Hochfrequenzofen unter Argonatmosphäre auf 1400°C erhalten werden.

Die Auswertung der Zählrohrdiagramme ergibt, daß bei Einbau von $(Mg_{0,33}Ta_{0,67})O_2$ in NbO_2 die Rutilstruktur bis etwa 50 Mol% NbO_2 erhalten bleibt. Die für die NbO_2-Struktur charakteristischen Interferenzen waren auf den Aufnahmen der Präparate mit 80, 60 und 50 Mol% Nb nicht vorhanden, d.h. in diesem Gebiet liegt die einfache Rutilstruktur vor. Die Indizierung des MK mit 60 Mol% Nb ist der Tabelle 10 zu entnehmen.

Tabelle 10

Indizierung einer Zählrohraufnahme ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung) von $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,4}Nb_{0,6}\right]O_2$

tetragonal $a = 4,78_0$ Å $c = 3,03_9$ Å $c/a = 0,635_8$

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	hkl
sss	11,9°	0,0425	0,0424	ß110
ssst	13,19	521	520	110
sss	15,76	738	737	ß101
sst	17,5°	904	904	101
m	18,82	1041	1040	200
m	19,95	1164	1164	111
ss	21,15	1302	1300	210
sss	23,46	1585	1585	ß211
sst	26,16	1944	1944	211
st	27,14	2081	2080	220
s	30,5°	2576	2574	002
m	30,66	2600	2600	310

Fortsetzung Tabelle 1o :

Int.	ϑ	$\sin^2 \vartheta_{gef.}$	$\sin^2 \vartheta_{ber.}$	hkl
st	33,14	2989	2984	301
m	33,81	3o96	3o94	112
s	37,oo	3621	3614	202
m	39,37	4o24	4o24	321
sss	4o,16	4159	416o	400
s	43,oo	4651	4654	222
s	43,16	4679	4681	330
s	45,37	5o65	5o64	411
s	46,oo	5175	5174	312
s	46,17	52o4	52o1	420

Bei einem Gehalt von 4o Mol% NbO_2 treten die Überstrukturinterferenzen der Trirutilstruktur - mit allerdings nur geringer Intensität - auf. Bei noch höherem Tantalat-Gehalt liegt eine Mischungslücke vor, die Löslichkeitsgrenze ist etwa bei der Zusammensetzung $\left[(Mg_{o,33}Ta_{o,67})_{o,7}Nb_{o,3}\right]O_2$ erreicht und gilt für 14oo°C. Bei höherer Erhitzungstemperatur sollte man auch noch für größere Tantalat-Gehalte Mischkristallbildung zwischen Trirutil und Niobdioxid erwarten. NbO_2 löst sich nur zu einem sehr kleinen Prozentsatz in $MgTa_2O_6$. Präparate der Zusammensetzung $\left[(Mg_{o,33}Ta_{o,67})_{o,8}Nb_{o,2}\right]O_2$ zeigten trotz mehrmaligen Temperns bei 14oo°C auf Zählrohraufnahmen nur diffuse Interferenzen. Mit Hilfe von Guinier-Aufnahmen liessen sich zwei Phasen unterscheiden:

1. eine Phase der annähernden Zusammensetzung $\left[(Mg_{o,33}Ta_{o,67})_{o,7}Nb_{o,3}\right]O_2$
2. eine Phase, deren Röntgeninterferenzen gegen die Linien von reinem $MgTa_2O_6$ nur gering verschoben sind.

In der folgenden Tabelle 11 sind die untersuchten Präparate und ihre Gitterkonstanten zusammengestellt.
Der Verlauf der a- und c-Werte ist in Abbildung 1o graphisch dargestellt. Zum Vergleich sind in diese Abbildung auch die

in 134 behandelte MK-Reihe $(Mg_{0,33}Nb_{0,67})O_2$-NbO_2 aufgetragen.

Tabelle 11

Gitterkonstanten der MK-Reihe $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}Nb_x\right]O_2$

x		a(Å)	c(Å)	c/a
1,o	= NbO_2	$4,84_o$	$2,99_1$	$o,618_o$
o,8		$4,81_o$	$3,01_7$	$o,627_3$
o,6		$4,78_o$	$3,03_9$	$o,635_8$
o,5	Präparat I	$4,76_8$	$3,04_4$	$o,638_4$
	II	$4,77_2$	$3,04_6$	$o,638_3$
o,4	Trirutil	$4,75_9$	$3,05_3$	$o,641_5$
o,3	Trirutil	$4,74_8$	$3,05_6$	$o,643_6$
o,o	=$(Mg_{0,33}Ta_{0,67})O_2$	$4,71_3$	$3,06_5$	$o,650_3$

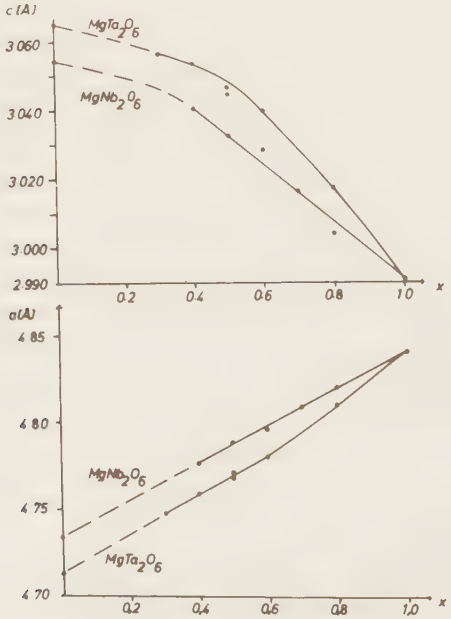


Abbildung 1o : Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der beiden MK-Reihen $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}Nb_x\right]O_2$ und $\left[(Mg_{0,33}Nb_{0,67})_{1-x}Nb_x\right]O_2$

1332 Magnetische Untersuchungen der MK

Da das Tantal(V) im $MgTa_2O_6$ mit Sicherheit seine Oxidationsstufe nicht wechseln kann und die Verbindung diamagnetisch ist, bietet sich die MK-Reihe $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}Nb_x\right]O_2$ in geradezu idealer Weise zur Untersuchung des Magnetismus von Nb(IV) an. $MgTa_2O_6$ sollte ähnlich wie TiO_2 in der zitierten Arbeit von Rüdorff und Luginsland [4] über die TiO_2-NbO_2-MK-Reihe als diamagnetische Verdünnung des Niobdioxid dienen.

In der folgenden Tabelle 12 sind die auf 100 Mol% NbO_2 umgerechneten Susceptibilitäten $\chi_{Nb^{4+}}$ aufgeführt. Zum Vergleich sind entsprechende Werte aus dem System $(Ti_{1-x}Nb_x)O_2$ angegeben.

Tabelle 12

$\chi_{Nb^{4+}}$ 10^6 entsprechender MK der Systeme $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}Nb_x\right]O_2$ und $(Ti_{1-x}Nb_x)O_2$

Präparat $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}Nb_x\right]O_2$			Präparat $(Ti_{1-x}Nb_x)O_2$	
T (°K)	x	$\chi_{Nb^{4+}}$		x
78	0,4	100 x)	998	0,35
195		83	650	
295		73	532	
373		78	475	
473		80	427	
78	0,5	66	438	0,5
195		66	286	
295		60	256	
373		60	246	
473		64	240	
78	0,6	59 x)	230	0,65
195		54	155	
295		59	144	
373		58	144	
473		58	149	

Fortsetzung Tabelle 12 :

Präparat $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}Nb_x\right]O_2$		Präparat $(Ti_{1-x}Nb_x)O_2$
T (^oK)	x	$\chi_{Nb^{4+}}$
78	1,0	53
195		49
295		44
373		47
473		48

x) bei 84^oK gemessen

Die Gegenüberstellung zeigt, daß sich die Suszeptibilitäten des Nb(IV) in den beiden MK-Reihen erheblich voneinander unterscheiden. Der $\chi_{Nb^{4+}}$-Wert des Präparats $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,4}Nb_{0,6}\right]O_2$ ist nur geringfügig größer als der von reinem Niobdioxid. Mit steigender diamagnetischer Verdünnung des NbO_2 wird $\chi_{Nb^{4+}}$ im Gegensatz zum System TiO_2-NbO_2 nicht wesentlich größer. Berücksichtigt man bei den gemessenen Suszeptibilitäten den temperaturunabhängigen Paramagnetismus, wie er im reinen NbO_2 vorliegt, so ergibt sich, daß selbst in den Nb^{4+}armen MK mit 40 Mol% Nb(IV) weniger als 1 % der Nb^{4+}-Ionen "frei" vorliegen können.
Die Nb^{4+}-Ionen können also nicht statistisch auf die Plätze der Mg- und Ta-Ionen des Trirutilgitters verteilt sein, sondern sie müssen ganz überwiegend in Paaren Nb^{4+}-Nb^{4+} auftreten.

Die Nb^{4+}-Ionen können die Punktlagen (2a) und (4e) besetzen. Doch muß die Besetzung, wie aus dem Magnetismus zu schließen ist, stets so erfolgen, daß die Nb^{4+}-Ionen in Paaren angeordnet sind.

Bezogen auf die allgemeine Zusammensetzung des Trirutils $A_2B_4O_{12}$ - die Elementarzelle des Trirutils enthält 2 Formeleinheiten AB_2O_6 - sind für die MK zwei Grenzfälle der Verteilungsmöglichkeiten der Mg^{2+}, Ta^{5+} und Nb^{4+}-Ionen auf die Gitterplätze der A- und B-Ionen denkbar:

Für den MK $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,6}Nb_{0,4}\right]O_2$

Fall I $\left[Mg_{1,2}Ta_{0,8}\right]\left[Ta_{1,6}Nb_{2,4}\right]O_{12}$

Fall II $\left[Mg_{1,2}Nb_{0,8}\right]\left[Ta_{2,4}Nb_{1,6}\right]O_{12}$

für den MK $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,4}Nb_{0,6}\right]O_2$

Fall I $\left[Mg_{0,8}Ta_{1,2}\right]\left[Ta_{0,4}Nb_{3,6}\right]O_{12}$

Fall II $\left[Mg_{0,8}Nb_{1,2}\right]\left[Ta_{1,6}Nb_{2,4}\right]O_{12}$

Im ersten Fall befinden sich die Nb-Ionen ausschließlich auf den Punktlagen (4e), sie substituieren also nur die hoch geladenen Ta^{5+}-Ionen. Zum Ausgleich müssen dann auch Ta^{5+}-Ionen auf den Lagen (2a) sich befinden. Im zweiten Fall besetzen die Nb-Ionen die Punktlagen (4e) und (2a).

Für den Fall I wurden im nächsten Kapitel 1333 die Intensitäten der Röntgeninterferenzen berechnet.

1333 Intensitätsberechnungen an Trirutil-Rutil-MK $MgTa_2O_6$-NbO_2

Für das Trirutilmodell der vorherigen Zusammensetzung zweier MK $MgTa_2O_6$-NbO_2 (Fall I) sowie für $MgTa_2O_6$ selbst wurden mit den x, y, z-Parametern, wie sie Byström [26] für das ebenfalls als Trirutil kristallisierende $ZnSb_2O_6$ angibt, die Intensitäten der Röntgeninterferenzen berechnet. Der Gang der Rechnung ist dem experimentellen Teil, Kapitel 4, zu entnehmen.

In Tabelle 13 sind für einige hkl-Werte die errechneten relativen Intensitäten I_{calc} den experimentell bestimmten Werten I_{obs} gegenübergestellt.

Tabelle 13

Berechnete und gemessene Intensitäten der Röntgeninterferenzen von $MgTa_2O_6$, $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,6}Nb_{0,4}\right]O_2$ und $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,4}Nb_{0,6}\right]O_2$

hkl	$MgTa_2O_6$		$\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,6}Nb_{0,4}\right]O_2$		$\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,4}Nb_{0,6}\right]O_2$	
	I_{calc}	I_{obs}	I_{calc}	I_{obs}	I_{calc}	I_{obs}
101	61,2	51	6,1	2,2	o,4	-
110	118,6	1oo	1o6,2	1oo	1o3,4	1oo
112	2o,6	22	2,o3	o,8	o,16	o
103	92,1	95	76,1	79	72,o	71
200	27,o	27	21,9	23	2o,6	21
004	2,8	1,6	o,18	o	o,o8	o
113	4,4	5,7	4,8	5,4	5,2	6,4
210	1,5	2,5	1,6	o,4	1,8	1,2
202	9,6	12	o,85	o	o,13	o
211	18,4	22	1,78	o	o,19	o
114	6,9	7,6	o,62	o	o,o8	o
213	75,9	92	65,1	77	63,7	69

Wie aus Tabelle 13 ersichtlich ist, bestätigt die Rechnung, daß die charakteristischen Trirutilinterferenzen hkl mit l = 3 mit zunehmendem Einbau von NbO_2 verschwinden müssen, obwohl noch eine weitgehend geordnete Anordnung AB_2O_6 vorliegt, in der sich die Nb^{4+}-Ionen auf den Plätzen der B-Ionen befinden (Fall I, Kap.1332). Für das Präparat mit 6o Mol% Nb berechnen sich für die "Überstrukturinterferenzen" so geringe Intensitäten, daß sie nicht mehr auf den Aufnahmen auftreten. Das Präparat zeigt daher das Interferenzbild des reinen Rutils.

Die zweite Verteilungsmöglichkeit (Fall II) ist weniger wahrscheinlich, da hier etwas größere Werte I_{calc} für die "Überstrukturinterferenzen" erhalten werden, wie eine Berechnung der Atomformfaktoren für diese Verteilung zeigte.

Die vorstehenden Berechnungen erheben keinen Anspruch, etwas Endgültiges über die Verteilung der Kationen auszusagen, einmal weil zu wenig "Überstrukturinterferenzen" zur Auswertung zur Verfügung stehen, zum anderen, weil die Interfrenzen der MK weniger scharf sind als die des reinen $MgTa_2O_6$, d.h. es liegen starke Gitterstörungen vor, die die Intensitäten beeinflussen.
Die Rechnung sollte nur zeigen, daß auch bei geordnetem Einbau der Nb^{4+}-Ionen in Paaren die Intensität der Trirutil-Überstrukturinterferenzen stark abnimmt und ein Übergang in die ungeordnete Rutilstruktur vorgetäuscht werden kann.

134 Die MK-Reihe $MgNb_2O_6$-NbO_2

Nachdem sich ergeben hat, daß in der MK-Reihe $MgTa_2O_6$-NbO_2 die Nb^{4+}-Ionen nicht statistisch sondern ganz überwiegend in Nb-Nb-Paaren eingebaut werden, erhob sich die Frage, ob dies auch in dem verwandten System $MgNb_2O_6$-NbO_2 der Fall ist.

1341 Die Struktur von $MgNb_2O_6$

Während $MgTa_2O_6$ den tetragonalen Trirutil bildet, kristallisiert $MgNb_2O_6$ rhombisch - Raumgruppe Pcan, Nr.60 - mit den Gitterkonstanten a = 5,017 Å, b = 14,18 Å, c = 5,665 Å und 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle als Columbit [28] (vgl. Abb. 11). In dieser Struktur bilden die Anionen eine angenähert hexagonale Kugelpackung. Die Kationen besetzen die Hälfte der Oktaederlücken und zwar so, daß in b-Richtung auf eine Schicht Mg^{2+} zwei Schichten Nb^{5+} folgen. In a-Richtung erfolgt die Oktaederverknüpfung über Kanten, so daß Oktaederketten (in Abb. 11 gestrichelte Linien) entstehen, die dasselbe Zentralatom Nb bzw. Mg haben. Die NbO_6- und MgO_6-Oktaederketten sind über Ecken miteinander verknüpft.

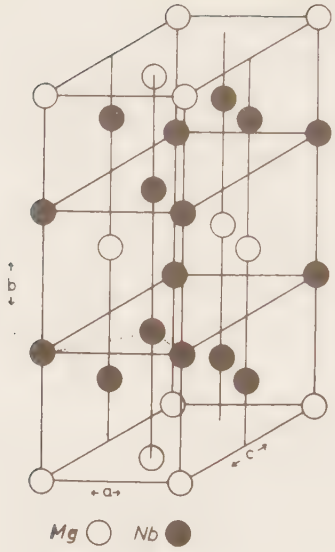


Abbildung 11 : Columbitgitter von $MgNb_2O_6$

Während im Trirutil $MgTa_2O_6$ die geordnete Verteilung der Kationen derart erfolgt, daß über Kanten verknüpfte MgO_6TaO_6-TaO_6-Oktaeder in c-Richtung aufeinanderfolgen, enthalten im Columbit die über Kanten verknüpften Oktaederketten stets nur eine Kationenart, entweder Mg^{2+} oder Nb^{5+}.

Blasse [29] führt die Unterschiede in der Struktur der Niob- und Tantalverbindungen, $Me^{2+}Me_2^{5+}O_6$, auf die verschiedene Bereitschaft von Nb^{5+} und Ta^{5+}-Ionen zurück, kovalente Bindungen einzugehen. Während p-Elektronen des Sauerstoffanions in die leeren d_{xy}-Orbitale des Nb^{5+}-Kations eintreten und zu einer Kationen-Kationen-Bindung führen können, ist die Tendenz hierzu beim Ta^{5+}-Ion geringer; Ta^{5+} hat stärker ausgeprägten ionischen Charakter. Wie auch Elektronenspektren zeigen, nimmt der kovalente Charakter der Bindung in der Reihe 5d, 4d, 3d zu. Deshalb kristallisieren nach Blasse die Niobverbindungen vornehmlich in der Columbitstruktur mit Nb-Nb-Nb-Ketten, während

die Tantalverbindungen im Trirutilgitter kristallisieren, das nur eine Anordnung in Ta-Ta-Paaren zuläßt.
Das Auftreten von kovalenten Bindungen innerhalb der Nb-Ketten führt zu einem verhältnismäßig kleinen Nb-Nb-Abstand. Die Nb-Nb-Abstände betragen im Columbitgitter nur 2,7o Å, während die Ta-Ta-Abstände im Trirutil mit 3,o8 Å wesentlich größer sind. Außerdem ist auch das Molvolumen von $MgNb_2O_6$ mit 1oo,7o Å^3 kleiner als das von $MgTa_2O_6$ mit 1o2,13 Å^3. Bei Niob- und Tantalverbindungen, die in der gleichen Struktur kristallisieren, haben in der Regel die Niobverbindungen ein etwas größeres Molvolumen [x)].

Nach Goldschmidt [3o)] wandelt sich $MgNb_2O_6$ reversibel bei 145o°C von der Columbit- in die Rutilstruktur um (a_{Rutil} = 4,733 Å c_{Rutil} = 3,o24 Å). Während eine solche Umwandlung bei $CoNb_2O_6$ und $NiNb_2O_6$ bestätigt werden konnte [31)32)], findet Kaspar [32)] keine Hochtemperaturmodifikation mit Rutilstruktur für $MgNb_2O_6$.

1342 Darstellung und röntgenographische Untersuchung der MK-Reihe $MgNb_2O_6$-NbO_2

Das Ausgangsglied der MK-Reihe $MgNb_2O_6$ wurde bei 125o°C an der Luft aus den Oxiden MgO und Nb_2O_5 dargestellt. Die MK wurden durch 72-stündiges Glühen der Ausgangsoxide $MgNb_2O_6$ und NbO_2 auf 12oo°C in evakuierten Quarzampullen gewonnen. Bei den Präparaten mit einem größeren Gehalt an $MgNb_2O_6$ (ab 5o Mol% $Mg_{o,33}Nb_{o,67}O_2$) fand die vollkommene Umsetzung der Ausgangsverbindungen bei einer Temperatur von 14oo°C statt. Diese Präparate wurden durch 3-stündiges Erhitzen im Hochfrequenzofen unter Argonatmosphäre dargestellt.

Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß NbO_2 mit $MgNb_2O_6$ eine Rutilphase $(Mg_{o,33}Nb^{2+}_{o,67})_{1-x}Nb^{4+}_x)\ O_2$ mit 1,oo > x > o,4 bildet. Bei x = o,4 bricht die MK-Reihe ab. Ein Präparat mit 3o Mol% Nb^{4+} (x = o,3o) war nicht mehr homogen zu

---

x) $VNbO_4$ V_{Mol} = 66,26 Å^3 $VTaO_4$ V_{Mol} = 66,24 Å^3
$CrNbO_4$ = 64,51 $CrTaO_4$ = 64,41
$FeNbO_4$ = 66,8o $FeTaO_4$ = 66,4o

erhalten, es bestand aus Columbit und dem MK mit 4o Mol% Nb^{4+}. Ein Einbau von NbO_2 in das Columbitgitter findet offenbar nicht statt, da die Interferenzen des Columbits in dem Zweiphasengebiet unverändert bleiben. Das Ausbleiben einer MK-Bildung zwischen Columbit und NbO_2 überrascht nicht, denn bisher ist keine Nb(IV)-Verbindung mit einer Anordnung der Nb(IV)-Ionen in Ketten bekannt. Der ausgesprochenen Tendenz zur Bildung von Nb(IV)-Paaren kommt dagegen die Rutilstruktur entgegen.

In Tabelle 14 sind die Gitterkonstanten der Präparate der Rutilphase zusammengestellt, Abbildung 1o (Kap. 1331) zeigt den Verlauf der Werte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Tabelle 14

Mischkristalle der Reihe $\left[(Mg_{0,33}Nb_{0,67})_{1-x}Nb_x\right]O_2$

x	a(Å)	c(Å)	c/a
1,oo = NbO_2	$4,84_0$	$2,99_1$	$0,618_0$
o,8o	$4,82_0$	$3,00_4$	$0,623_2$
o,7o	$4,8o_9$	$3,01_6$	$0,627_2$
o,6o	$4,79_6$	$3,02_8$	$0,631_4$
o,5o	$4,78_9$	$3,03_2$	$0,633_1$
o,4o	$4,77_7$	$3,04_0$	$0,636_4$

Aus dem Vergleich der Kurven für die c-Werte der beiden MK-Reihen NbO_2-$MgTa_2O_6$ und NbO_2-$MgNb_2O_6$ ergibt sich, daß die c-Achse für entsprechende Zusammensetzungen in der Reihe mit $MgNb_2O_6$ kleinere Werte aufweist als in der $MgTa_2O_6$-Reihe. Vielleicht läßt sich die stärkere Kontraktion in c-Richtung mit der schon erwähnten Blasse'schen Hypothese der Nb(V)-Nb(V)-Wechselwirkungen erklären.
Mit der Kontraktion der c-Werte wachsen die a-Werte an. Die Gitterkonstanten a der MK der $MgNb_2O_6$-Reihe sind größer als die entsprechender MK der $MgTa_2O_6$-Reihe. Dieses Verhalten der Gitterparameter wurde bereits bei einem Vergleich der Systeme $(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$-NbO_2 und $(V_{0,5}Nb_{0,5})O_2$-NbO_2 beobachtet (siehe Abschnitt 1211).

1343 Magnetische Untersuchungen an den MK $MgNb_2O_6$-NbO_2

Die Präparate $MgNb_2O_6$-NbO_2 zeigen ein vollkommen gleiches magnetisches Verhalten wie die MK $MgTa_2O_6$-NbO_2. Die Untersuchung zweier MK ergab für Nb^{4+} die folgenden Suszeptibilitäten $\chi_{Nb^{4+}}$.

Tabelle 15

$\chi_{Nb^{4+}}$ $1o^6$ von $\left[(Mg_{0,33}Nb_{0,67})_{1-x}Nb_x\right]O_2$

T °K	83	195	295	373	453
x = 0,4	86	85	82	83	88
x = 0,6	68	54	51	54	59

Die erhaltenen Werte sind nur wenig größer als die Suszeptibilitäten des reinen NbO_2. Wie im System $MgTa_2O_6$-NbO_2 müssen also auch hier die Nb^{4+}-Ionen paarweise in das Rutilgitter eingebaut werden, so daß sich durch gegenseitige Kopplung ihre magnetischen Momente aufheben. Wirksam ist praktisch nur der temperaturunabhängige Paramagnetismus. Berücksichtigt man noch den geringen temperaturunabhängigen Paramagnetismus des Nb^{5+} in oxidischen Verbindungen, der hier nicht in Rechnung gestellt wurde, so ergeben sich innerhalb der Fehlergrenzen der Meßgenauigkeit sogar praktisch die gleichen Werte.

135 Untersuchungen im System $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2

Es erhob sich die Frage, ob die Nb^{4+}-Nb^{4+}-Paare in MK mit $MgTa_2O_6$ auch dann noch erhalten bleiben, wenn ein vierwertiges Kation, z.B. das diamagnetische Ti^{4+}-Ion, mit in das Gitter eintritt. Zu diesem Zweck wurden einige Präparate im System $MgTa_2O_6$-NbO_2-TiO_2 dargestellt und magnetisch gemessen.

Die Untersuchung beschränkte sich auf 3 verschiedene Ti(IV) : Nb(IV)-Verhältnisse und zwar 1,oo : 2,oo , 1,oo : 1,53 und 1,oo : 1,oo .

1321 Darstellung und röntgenographische Untersuchung der MK

Die MK wurden entweder durch Umsetzung von $MgTa_2O_6$, TiO_2 mit NbO_2 oder von $MgTa_2O_6$ mit einem $(Ti,Nb)O_2$ MK gewonnen. Beide Reaktionen, die zu identischen Produkten führten, wurden bei 1200°C in evakuierten Quarzampullen durchgeführt.

Die MK fielen als schwarze Pulver an. Ihre Gitterkonstanten sind in Tabelle 16 angegeben und in Abbildung 12 graphisch aufgezeichnet. Ausgehend von den reinen MK $(Ti,Nb)O_2$ wird bei Einbau von $MgTa_2O_6$ die c-Achse größer, die a-Achse kleiner.

Tabelle 16

Gitterkonsten von MK zwischen $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2

a) Ti(IV) : Nb(IV) = 1,00 : 2,00

$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}(Ti_{0,33}Nb_{0,67})_x]O_2$

x = 1,00	(67 Mol% Nb(IV)	a = $4,75_4$ Å	c = $2,99_7$ Å
0,80	(53,6 ")	$4,74_7$	$3,02_0$
0,60	(40 ")	$4,73_4$	$3,04_0$
0,50	(33,3 ")	$4,73_1$	$3,04_9$
0,00	$(Mg_{0,33}Ta_{0,67})O_2$	$4,71_3$	$3,06_5$

b) Ti(IV) : Nb(IV) = 1,00 : 1,53

$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}(Ti_{0,395}Nb_{0,605})_x]O_2$

x = 0,717	(43,4 Mol% Nb(IV)	$4,73_2$	$3,02_9$

c) Ti(IV) : Nb(IV) = 1,00 : 1,00

$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}(Ti_{0,5}Nb_{0,5})_x]O_2$

x = 1,00	(50 Mol% Nb(IV)	$4,71_9$	$2,99_7$
0,80	(40 ")	$4,70_8$	$3,01_0$
0,60	(30 ")	$4,71_3$	$3,03_2$
0,00	$(Mg_{0,33}Ta_{0,67})O_2$	$4,71_3$	$3,06_5$

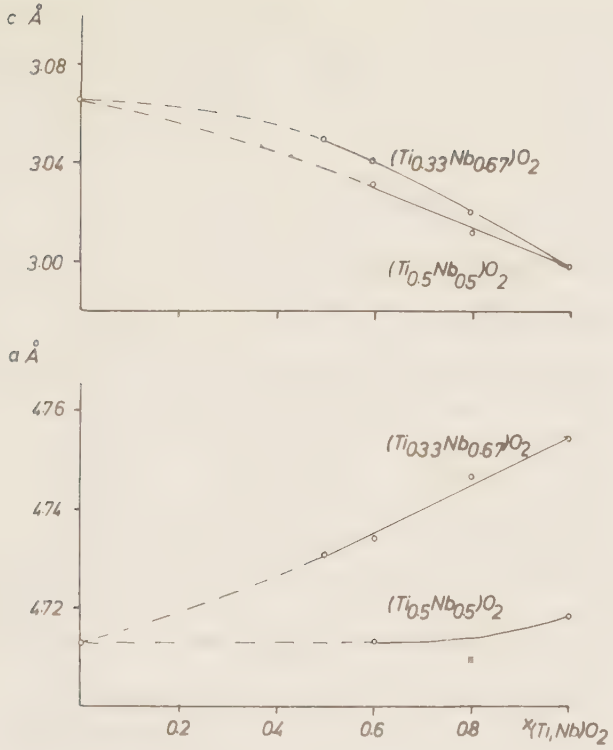


Abbildung 12 : Gitterkonstanten der MK $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}(Ti_{0,33}Nb_{0,67})_x\right]O_2$ und $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}(Ti_{0,5}Nb_{0,5})_x\right]O_2$ in Abhängigkeit von x

1322 Magnetische Untersuchungen der MK

Zur magnetischen Untersuchung kamen nur die Nb(IV)-armen Präparate, die in Tabelle 16 unter b und c aufgeführt sind.
In der folgenden Zusammenstellung Tabelle 17 sind die gemessenen und korrigierten Molsuszeptibilitäten der Präparate für 5 Temperaturen sowie die auf ein Grammatom Nb(IV) berechneten $\chi_{Nb^{4+}}$-Werte und die effektiven Momente aufgeführt. In der letzten Spalte finden sich zum Vergleich die $\chi_{Nb^{4+}}$-Werte für die TiO_2-

NbO_2-MK mit gleichem Nb(IV)-Gehalt. Abbildung 13a bringt schließlich die Werte im $1/\chi_{Nb}{}^{4+}$-Diagramm über den gesamten Temperaturbereich.

Tabelle 17

Suszeptibilitäten von Mk $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2

$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,283}(Ti_{0,395}Nb_{0,605})_{0,717}]O_2$ (43,4 Mol% Nb(IV)

T °K	χ_{Mol}	$\chi_{Nb}{}^{4+}$	μ_{eff}	$\chi_{Nb}{}^{4+}$ für $(Ti_{0,566}Nb_{0,434})O_2$
78	410	945	0,77	600
195	216	497	0,88	430
295	165	380	0,95	380
373	146	336	1,00	330
473	135	310	1,09	300

$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,2}(Ti_{0,5}Nb_{0,5})_{0,8}]O_2$ (40 Mol% Nb(IV)

T °K	χ_{Mol}	$\chi_{Nb}{}^{4+}$	μ_{eff}	$\chi_{Nb}{}^{4+}$ für $(Ti_{0,6}Nb_{0,4})O_2$
78	426	1060	0,82	750
195	235	585	0,96	520
295	180	450	1,03	440
373	160	400	1,09	400
473	141	353	1,16	350

$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,4}(Ti_{0,5}Nb_{0,5})_{0,6}]O_2$ (30 Mol% Nb(IV)

T °K	χ_{Mol}	$\chi_{Nb}{}^{4+}$	μ_{eff}	$\chi_{Nb}{}^{4+}$ für $(Ti_{0,7}Nb_{0,3})O_2$
78	525	1740	1,04	1110
195	276	914	1,20	750
295	202	671	1,26	590
373	171	569	1,30	520
473	154	512	1,39	470

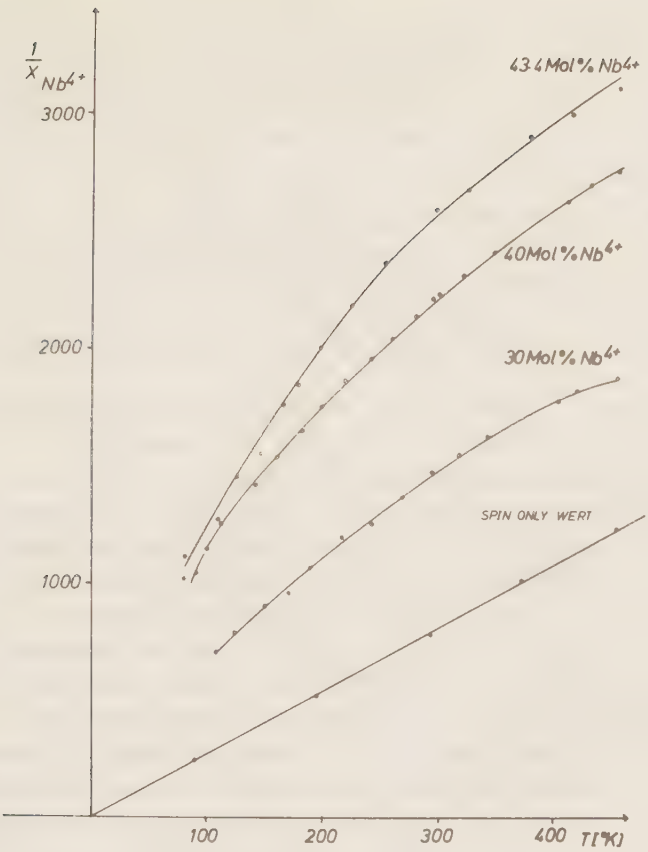


Abbildung 13a : $1/\chi_{Nb^{4+}}$-T-Diagramm der in Tabelle 17 aufgeführten MK

Das Ergebnis der magnetischen Untersuchung ist insofern überraschend, als die Suszeptibilitäten für Nb(IV) in der MK-Reihe $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2 wesentlich höher liegen als in der $MgTa_2O_6$-NbO_2-Reihe. So beträgt, wie aus Tabelle 12 zu entnehmen ist, $\chi_{Nb^{4+}}$ für den MK $MgTa_2O_6$-NbO_2 mit 40 Mol% Nb(IV) bei Zimmertemperatur nur $73 \cdot 10^{-6}$, während sich hier für den auch Ti(IV) enthaltenden MK bei gleicher Nb(IV)-Konzentration

$\chi_{Nb^{4+}}$ zu $45o \cdot 1o^{-6}$ ergibt. Der Vergleich mit den Werten der letzten Spalte in Tabelle 17 zeigt, daß die Suszeptibilitäten für Nb(IV) in der $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2-Reihe mit Ausnahme bei sehr tiefen Temperaturen, fast ebenso groß sind wie für die MK TiO_2-NbO_2, d.h. $MgTa_2O_6$ wirkt hier in gleicher Weise wie TiO_2 als "diamagnetische Verdünnung".

Die Suszeptibilitäten liegen allerdings selbst für das Präparat mit 3o Mol% Nb(IV) immer noch unter den für "freie" Nb^{4+}-Ionen zu erwartenden Werten - siehe dazu die "spin-only"-Gerade in Abbildung 13a . Es müssen also in diesem MK noch Nb-Nb-Paare, die zur Suszeptibilität nichts beitragen, vorliegen.

Greifeneder [25] hat gezeigt, daß im System TiO_2-NbO_2 die Grösse der Suszeptibilität und ihr Gang in Abhängigkeit von der "diamagnetischen Verdünnung" durch Ti(IV) praktisch nur durch die Konzentration der "freien" Nb(IV)-Ionen bestimmt sind, wobei als "freie" Nb(IV)-Ionen diejenigen gelten, die in Richtung der c-Achse - dem kleinsten Kationen-Kationen-Abstand im Rutilgitter - nur Ti(IV)-Ionen zu Nachbarn haben. Der Prozentsatz dieser "freien" Nb^{4+}-Ionen läßt sich nach statistischen Methoden berechnen [33]. In Tabelle 18 sind die Werte für die hier untersuchten Rutil-MK den aus den gemessenen Suszeptibilitäten berechneten Prozentzahlen gegenübergestellt. Dabei wurde nicht von den theoretischen "spin-only"-Werten ausgegangen, sondern es wurden die etwas höheren Suszeptibilitäten für Nb^{4+}-Ionen eingesetzt, die sich im System TiO_2-NbO_2 durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergaben [34] . Wie man sieht, stimmen auch hier die beiden Ergebnisse befriedigend überein. Mit steigender Verdünnung nimmt die aus den $\chi_{Nb^{4+}}$ Werten ermittelte Anzahl der "freien" Nb^{4+}-Ionen zu, wie es die statistisch berechneten Zahlen verlangen.

Tabelle 18

Prozentualer Anteil der "freien" Nb^{4+}-Ionen der in der Tabelle 17 angegebenen MK $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2

a) berechnet aus den Suszeptibilitäten
b) statistisch berechnet

	Mol% Nb^{4+}	43,4	4o	3o
a)	295 °K	27,6	32,6	48,5
	373 °K	3o,o	35,5	5o,6
	473 °K	33,7	38,4	56,2
b)		32,5	36,o	49,o

Der aus den experimentellen Werten sich ergebende Anteil der "freien" Nb^{4+}-Ionen nimmt bei allen drei MK mit der Temperatur zu. Dem entspricht, daß die $1/\chi_{Nb^{4+}}$-T-Kurven nicht gradlinig verlaufen, sondern leicht zur T-Achse gekrümmt sind. Eine ähnliche Erscheinung wurde auch in dem System $(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$-NbO_2 beobachtet und dort auch schon diskutiert. Da der Nb-Nb-Abstand in der Rutilphase gleich dem Wert der c-Achse und damit wesentlich größer als im reinen NbO_2 (2,8 Å) ist, dürfte es durchaus möglich sein, daß die in der Rutilphase wegen des größeren Abstandes schwächeren Nb-Nb-Bindungen mit steigender Temperatur aufbrechen, während dies im NbO_2 nicht der Fall ist.

Aber auch die zweite Möglichkeit einer Erklärung für den Kurvenverlauf, daß nämlich die Suszeptibilitäten durch ein temperaturunabhängiges Glied

$$X = \frac{C}{T-\Theta} + A$$

mitbestimmt werden, ist nicht von vornherein auszuschließen. Deshalb wurden für die 3 untersuchten Präparate die Kurven unter dieser Annahme ausgewertet. Die sich hierbei ergebenden Werte für C, Θ und A sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Abbildung 13b zeigt die $1/\chi$-T-Geraden, die man nach Abzug des temperaturunabhängigen A-Gliedes erhält.

Tabelle 19 :

C, θ und A-Werte der in Tabelle 17 angegebenen MK $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2

Mol% Nb(IV)	C	θ	A $1o^6$
43,4	o,o543	$+18^o$	195
4o,o	o,o955	-38^o	165
3o,o	o,159	-24^o	185

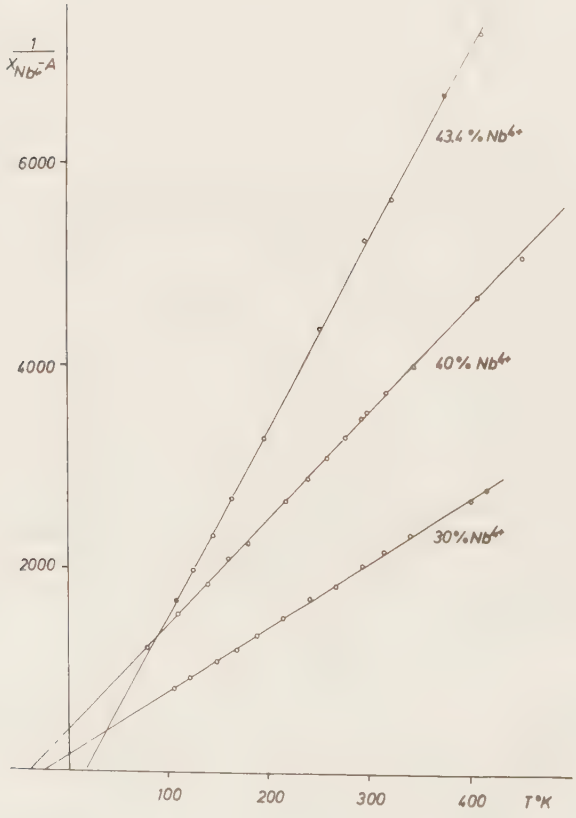


Abbildung 13b: $\frac{1}{\chi_{Nb(IV)} - A}$ der in Tabelle 17 angegebenen MK aufgetragen gegen T

Die A-Werte sind aber für ein Element der 2. Übergangsreihe ungewöhnlich hoch. Dem Gang und der Größe der Θ-Werte kann keine Bedeutung zugemessen werden, da die Extrapolation der Geraden nicht genau genug ist. Wegen der großen A-Glieder erscheint die zuerst gegebene Erklärung für den Verlauf der 1/χ-T-Kurven - nämlich Zunahme der "freien" Nb^{4+}-Ionen mit steigender Temperatur - plausibler zu sein.

Es bleibt noch die Frage offen, warum ein beträchtlicher Anteil der Nb-Nb-Paare, die in den $MgTa_2O_6$-NbO_2-Rutilphasen auftreten, aufgespalten werden, wenn zusätzlich noch Ti^{4+}-Ionen eingebaut werden. Ein Elektronenübergang Ti^{4+}, $Nb^{4+} \longrightarrow Ti^{3+}$, Nb^{5+} könnte das Ansteigen des Magnetismus erklären. Die $3d^1$-Elektronenwolke des Ti^{3+} ist nicht so weitreichend wie die $4d^1$-Wolke des Nb^{4+}-Ions, so daß die Ti^{3+}-Ionen zu einem geringeren Teil als die Nb^{4+}-Ionen koppeln. Untersuchungen im System TiO_2-NbO_2 haben jedoch eindeutig ergeben, daß hier ausschließlich die Ladungsverteilung Ti^{4+} und Nb^{4+} vorliegt. Es ist wenig wahrscheinlich, daß dieser Ladungswechsel zwischen Ti^{4+} und Nb^{4+} in den MK $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2 eintritt.

Eine andere Erklärung erscheint plausibler. Da Ti^{4+} und Nb^{4+} die gleiche Ladung tragen, werden sie auch im Kristallgitter bevorzugt dieselben Plätze einnehmen, d.h. die hochgeladenen Ta^{5+}-Ionen substituieren. Damit ist aber wie in den TiO_2-NbO_2-MK die Möglichkeit, Nb-Nb-Paare zu bilden, erschwert.

1353 Phasendiagramm des ternären Systems $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2

In dem ternären System $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2 treten drei Phasen auf:

1) die Rutilphase (R)
2) die Trirutilphase (T)
3) die NbO_2-Phase (N)

In der Dreieckdarstellung der Abbildung 14 sind die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Präparate in den Systemen $MgTa_2O_6$-TiO_2, $MgTa_2O_6$-NbO_2 und $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2 eingetragen. Mit aufgenommen wurden die von Rüdorff und Luginsland [4] untersuchten Präparate im System TiO_2-NbO_2.

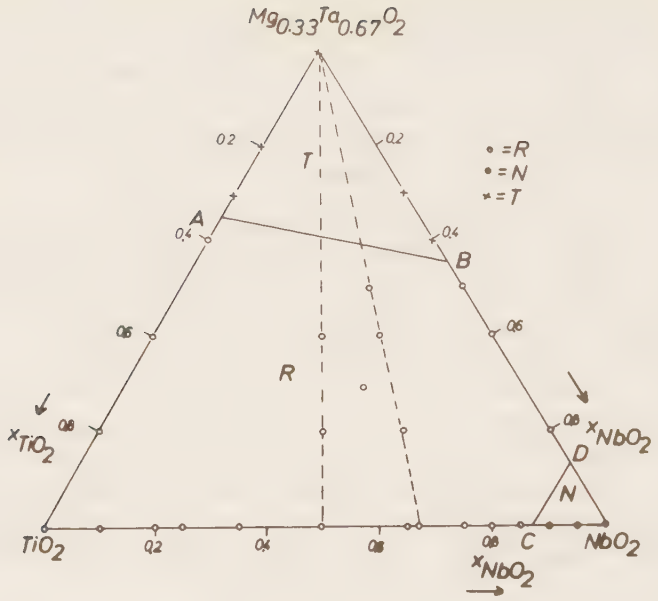


Abbildung 14 : Rutilphasen im ternären System $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}Ti,Nb_x\right]O_2$, Erklärung siehe Text

Die Rutilphase nimmt vom TiO_2 ausgehend ein sehr breites Gebiet ein, das etwa durch die Geraden AB und CD begrenzt wird. Die Lage der abgrenzenden Verbindungslinien kann nur angenähert angegeben werden, da die Übergänge Rutil-Trirutil und Rutil-NbO_2 sich wahrscheinlich kontinuierlich vollziehen. Erst bei einem Gehalt von 6o - 7o Mol% $(Mg_{0,33}Ta_{0,67})O_2$ ist die Trirutilstruktur röntgenographisch nachzuweisen. Bisher sind keine ternären MK $MgTa_2O_6$-TiO_2-NbO_2 dargestellt worden, die einen höheren Gehalt an $(Mg_{0,33}Ta_{0,67})O_2$ als 5o Mol% hatten. Doch ist anzunehmen, daß diese als Trirutil kristallisieren. Zwischen $MgTa_2O_6$ und den MK $MgTa_2O_6$-NbO_2 mit Trirutilstruktur besteht eine Mischungslücke. Bei Anwendung höherer Darstellungstemperaturen als 14oo°C sollten auch hier homogene MK mit Trirutilstruktur erhalten werden können.

Die Gerade CD trennt den Existenzbereich der NbO_2-Struktur von der Rutilstruktur ab. Hier sind bisher nur MK der Reihe $(Ti_{1-x}Nb_x)O_2$ untersucht worden. Bis zu einem Einbau von 1o Mol% Ti(IV) bleibt die NbO_2-Struktur erhalten [4].

136 Das System $MgTa_2O_6$ - VO_2

Im Vorangehenden ist dargelegt worden, daß in den Rutilphasen $MgTa_2O_6$-NbO_2 und $MgNb_2O_6$-NbO_2 die Nb^{4+}-Ionen ganz überwiegend in Paaren auftreten und magnetisch nicht wirksam sind. Es erhob sich damit die Frage, ob sich auch VO_2 in MK $MgTa_2O_6$-VO_2 in ähnlicher Weise verhält. Deshalb wurden eine Reihe von Präparaten im System $MgTa_2O_6$-VO_2 dargestellt und magnetisch untersucht.

1361 Darstellung und röntgenographische Untersuchungen der MK

Die $MgTa_2O_6$-VO_2-MK wurden aus den Oxiden $MgTa_2O_6$ und VO_2 dargestellt. Statt von VO_2 wurde bei einigen Ansätzen von einem stöchiometrischen Gemenge 1 V_2O_3 und 1 V_2O_5 ausgegangen. Die Ausgangsoxide wurden in evakuierten Quarzampullen mit Platineinsatz 48 Stunden lang bei 1150°C geglüht. Mischungen, die V_2O_3 und V_2O_5 enthielten, wurden zunächst 1o Stunden auf 600°C erhitzt.
Die Präparate fielen als schwarze, besonders harte kristalline Substanzen an. Einige MK waren nicht ganz rein zu erhalten. Ihre Zählrohraufnahmen enthielten schwache Interferenzen, die nicht zugeordnet werden konnten.
Tabelle 2o gibt die dargestellten Präparate an.

Tabelle 2o

Mischkristalle und Gitterkonstanten des Systems $\left[(Mg_{o,33}Ta_{o,67})_{1-x}V_x\right]O_2$

x =		a(Å)	c(Å)	c/a
o,oo		$4,71_3$	$3,06_5$	$o,65o_3$
o,2ɔ		$4,68_2$	$3,04_8$	$o,651_o$
o,3		$4,67_4$	$3,04_ɔ$	$o,651_5$
o,4	I	$4,66_8$	$3,03_4$	o,65o
	II	$4,66_1$	$3,03_2$	$o,65o_5$
o,5		$4,64_3$	$3,02_1$	$o,65o_7$
o,6		$4,62_9$	$3,oo_2$	$o,648_ɔ$
o,7		$4,6o_o$	$2,96_6$	$o,644_8$
o,8	I	$4,57_4$	$2,92_9$	$o,64o_4$
	II	$4,57_3$	$2,92_ɔ$	$o,639_6$
1,oo = VO_2 [3]		4,54	2,85	o,627

In dem untersuchten Bereich $o,25 \leqq x \leqq o,8$ bildet $MgTa_2O_6$ mit VO_2 MK vom Rutiltyp. Bei x = o,25 liegt die Löslichkeitsgrenze der MK-Reihe für eine Temperatur von 115o°C. Mischungen, die einen größeren Gehalt an $MgTa_2O_6$ enthielten ($x < o,25$), waren nicht mehr homogen zu erhalten. Im Gegensatz zu Präparaten aus der Reihe $\left[(Mg_{o,33}Ta_{o,67})_{1-x}Nb_x\right]O_2$ trat hier auf der $MgTa_2O_6$-reichen Seite der MK-Reihe (x = o,25 - o,4o) nicht die Trirutilstruktur auf.

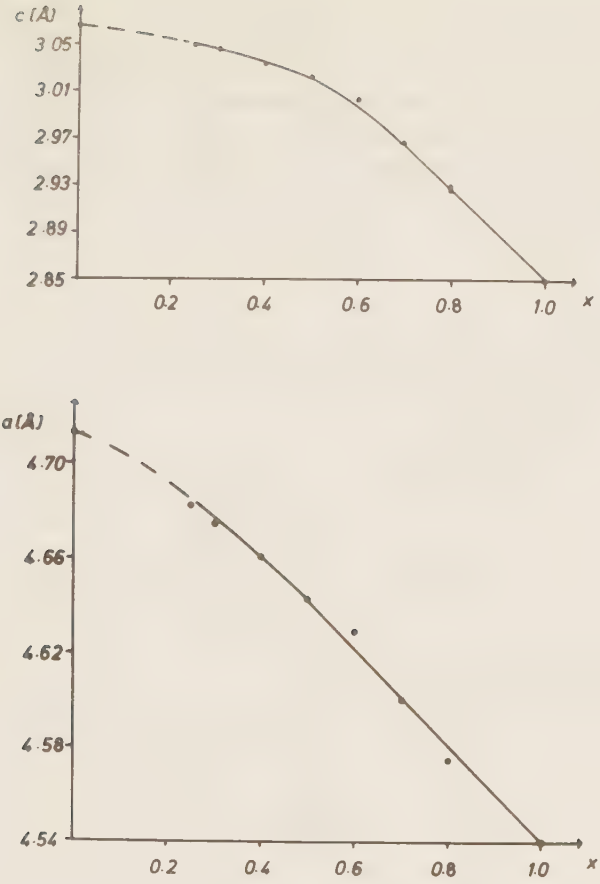


Abbildung 15a : Gitterkonstanten der MK-Reihe $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}V_x\right]O_2$ in Abhängigkeit von x

In Abbildung 15a sind die Gitterkonstanten der MK gegen die Zusammensetzung x aufgetragen. Die a- und c-Werte fallen vom $MgTa_2O_6$ zum VO_2 hin ab, jedoch c etwas stärker als a, so daß mit zunehmendem V(IV)-Gehalt das c/a-Verhältnis kleiner wird, was auf zunehmende Wechselwirkungen der Kationen in der c-Richtung hinweist.

1362 Magnetische Untersuchung der MK

In Tabelle 21 sind die für den Diamagnetismus korrigierten χ_{Mol}-Werte und die auf 1 Grammatom V^{4+} umgerechneten χ_V^{4+} angegeben. Gegenübergestellt sind für die Temperatur von 293°K die χ_V^{4+}-Werte, die Rüdorff [3] und Mitarbeiter in der MK-Reihe TiO_2-VO_2 fanden. In Abbildung 15b sind die $1/\chi_V^{4+}$-Werte gegen T aufgetragen.

Tabelle 21

Suszeptibilitäten in den Systemen $MgTa_2O_6$-VO_2 und TiO_2-VO_2 bei 5 Temperaturen

		χ_{Mol}	χ_V^{4+}	χ_V^{4+} (TiO_2-VO_2)
$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,6}V_{0,4}]O_2$				
	83°K	2050	5120	
	193	930	2320	
$\theta = -2°$	293	620	1550	791
	373	490	1220	
	453	430	1075	
$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,5}V_{0,5}]O_2$				
	83°K	2500	5000	
	193	1030	2060	
$\theta = -7°$	293	715	1430	692
	373	575	1150	
	453	510	1020	
$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,3}V_{0,7}]O_2$				
	83°K	1930	2750	
	193	950	1355	
$\theta = -30°$	293	775	1108	
	373	733	1045	
	453	668	955	
$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,2}V_{0,8}]O_2$				
	83°K	1460	1825	
	193	820	1025	
$\theta = -56°$	293	820	1025	337
	373	820	1025	
	453	735	920	

Fortsetzung Tabelle 21 :

Die spin-only-Werte für freie V^{4+}- und $1/2(V^{3+} + V^{5+})$-Ionen betragen:

T °K	84	193	293	373
$\chi \cdot 10^6$	4410	1910	1280	995
	5540	2545	1695	1335

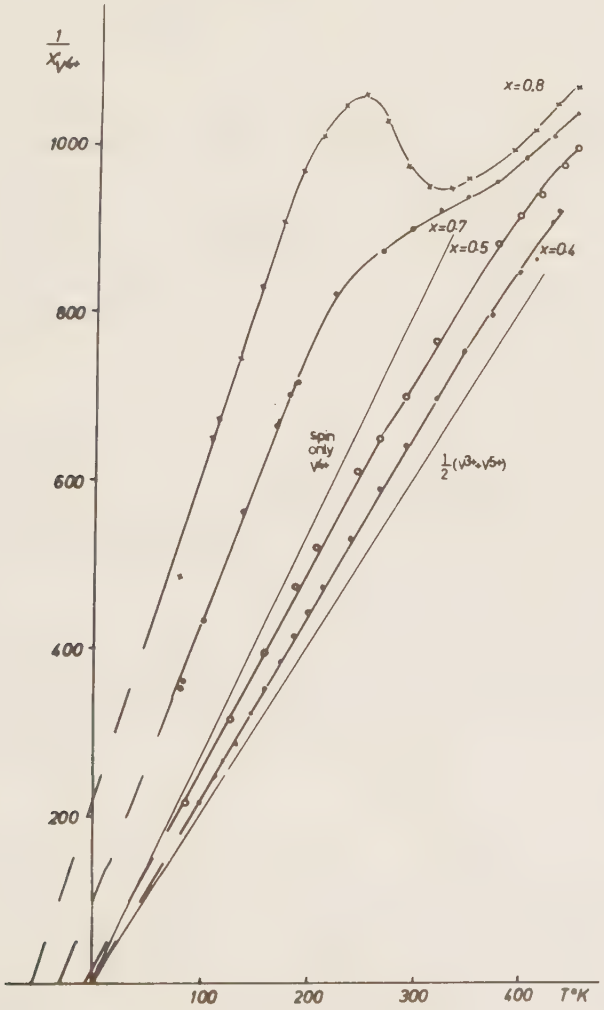


Abbildung 15b : $1/\chi_V$4+-T-Diagramm von MK

$\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{1-x}V_x\right]O_2$

Die magnetischen Eigenschaften der MK sind ungewöhnlich und lassen sich noch nicht eindeutig erklären. Mit Sicherheit läßt sich nur sagen, daß V(IV) in den MK mit $MgTa_2O_6$ nicht wie Nb(IV) nur in V-V-Paaren auftritt. Dies folgt aus den selbst für die V-reichsten MK hohen Suszeptibilitätswerten. Diese sind, wie der Vergleich mit den χ_V^{4+}-Werten der letzten Spalte zeigt, weit höher als für die MK $(Ti,V)O_2$ mit gleichem V-Gehalt. Eine Erklärung hierfür wäre die größere c-Achse und - damit verbunden - der größere V-V-Abstand in der MK-Reihe mit $MgTa_2O_6$, wodurch die V-V-Wechselwirkungen erschwert werden.

Der MK mit 8o Mol% V zeigt, wie das reine VO_2 bei 34o°K, einen Suszeptibilitätssprung. Die Höhe dieses Sprungs ist bedeutend kleiner als im reinen VO_2. Es kann also nur ein geringer Anteil der V-Ionen in diesem MK als V-V-Paare mit kovalenter Bindung unterhalb 34o° existieren. Bei 7o Mol% ist in diesem Temperaturgebiet nur noch ein Wendepunkt im $1/\chi$-T-Diagramm schwach angedeutet. Die MK mit 5o und 4o Mol% befolgen annähernd das Curie-Weißsche Gesetz mit kleinen Θ-Werten (-2° und -7°).

Während aber die Suszeptibilitäten der beiden MK mit 8o und 7o Mol% V noch unter dem für freie V^{4+}-Ionen zu erwartenden spin-only-Wert liegen, ergeben sich für die MK mit 5o und 4o Mol% χ_V^{4+}-Werte, die beträchtlich größer sind, d.h. ein großer Teil des Vanadins muß in der Oxidationsstufe +3 vorliegen. Eine Erklärung dafür wäre, daß das VO_2 bei der MK-Bildung mit $MgTa_2O_6$ disproportioniert:

$$2\ VO_2 \longrightarrow 1/2\ V_2O_3 + 1/2\ V_2O_5\ ;\ \Delta H = +6{,}2\ \text{kcal/g-Atom V}\ ^{x)}$$

In Abbildung 15b ist die spin-only-Kurve für $1/2(V^{3+} + V^{5+})$ eingezeichnet. Wie man sieht, müßte in den Mischkristallen mit 4o und 5o Mol% der größte Teil des Vanadins in diesen beiden Oxidationsstufen vorliegen.

Die Disproportionierung könnte durch die Ladungsverteilung Mg^{2+} und Ta^{5+} im $MgTa_2O_6$ begünstigt sein, d.h. die Plätze der Ta^{5+}-Ionen werden überwiegend durch V^{5+}-Ionen besetzt. Für die Disproportionierung der reinen Vanadinoxide, die in drei verschiedenen Gittern kristallisieren, ergibt sich zwar ein positiver ΔH-Wert, der allerdings sehr klein ist und daher hier wegen

x) Berechnet mit den ΔH_{298}-Werten: V_2O_5 = -365,84 kcal/Mol; VO_2 (ß, oberhalb 342°K)= -172,66 kcal/Mol; V_2O_3 (α)= -299,91 kcal/Mol nach 48)

der andersartigen Umgebung der V^{3+}- und V^{5+}-Ionen im $MgTa_2O_6$-Gitter kaum als Gegenargument gegen die Disproportionierung herangezogen werden kann. Schwerwiegender ist der Einwand, daß für V^{5+}-Ionen die KZ 6 , wie sie im Rutil auftritt, ungewöhnlich ist.

Eine andere Möglichkeit, die für V(IV) zu hohen Suszeptibilitäten der MK zu erklären, wäre die, daß bei der hohen Temperatur der Darstellung der MK VO_2 Sauerstoff abgibt und in V_2O_3 übergeht, das z.B. nach

$$MgTa_2O_6 + V_2O_3 \longrightarrow 2\ VTaO_4 + MgO$$

sich zum Rutil $V^{3+}Ta^{5+}O_4$ umsetzt, der seinerseits mit weiterem $MgTa_2O_6$ eine Rutilphase bildet. Freies MgO war zwar röntgenographisch nicht zu erkennen, dürfte aber wegen des stark streuenden Tantals auch nur schwer nachzuweisen sein. Auch könnte es mit $MgTa_2O_6$ zu $Mg_4Ta_2O_9$ reagieren. Für eine MK-Reihe $MgTa_2O_6$-$VTaO_4$ sind allerdings die Gitterkonstanten der MK mit 4o und 5o Mol% V zu niedrig, da $VTaO_4$ folgende Werte hat:
$a = 4{,}66_5$ Å , $c = 3{,}04_0$ Å (siehe Kapitel 1211).

Da, wie schon erwähnt, bei einigen Präparaten zusätzlich sehr schwache und unscharfe Linien auftreten, die jedoch keiner bekannten Ta(V) oder V -Verbindung zugeordnet werden konnten, sind "Nebenreaktionen", die zur Bildung von V(III)-Verbindungen führen, nicht auszuschließen. Immerhin spricht der Gang der Gitterkonstanten der MK-Reihe und vor allem der Neelpunkt bei dem Präparat mit 8o Mol% V sehr dafür, daß zumindest bei hohen Vanadinkonzentrationen eine MK-Reihe zwischen $MgTa_2O_6$ und VO_2 vorliegt. Über die Konstitution der MK mit niedrigem V-Gehalt läßt sich aufgrund der bisherigen Ergebnisse nichts Sicheres aussagen.

2 Fluortrirutile $LiMe^{2+}Me^{3+}F_6$

Sauerstoff-Trirutile sind schon lange bekannt und mehrfach untersucht worden. Dagegen sind Fluor-Trirutile in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Sie lassen sich formal von den Sauerstoffverbindungen $Me^{2+}Me_2^{5+}O_6$ ableiten, wenn man den Sauerstoff durch Fluor ersetzt und dementsprechend die Ladungen der Kationen erniedrigt, indem man das 2-wertige Kation durch Lithium und die beiden 5-wertigen Metall-Ionen durch ein 2- und 3- wertiges Kation substituiert: $LiMe^{2+}Me^{3+}F_6$. Man kann diese Verbindungen auch aus den im einfachen Rutilgitter kristallisierenden Difluoriden, MeF_2, ableiten, wenn man 2/3 der Me^{2+}-Ionen durch Li^+ und Me^{3+} ersetzt.

Das Auftreten der Trirutilstruktur mit geordneter Abfolge der Kationen-Li-Me-Me-Li- ist bei Verbindungen dieses Typs dann zu erwarten, wenn die drei Kationen annähernd gleich groß sind. Ausgehend von diesen Überlegungen ist es gelungen, eine Reihe von Fluor-Trirutilen mit Me^{2+} = Co, Ni, Zn, Mg, Cu und Me^{3+} = Cr, Fe, V darzustellen.

In der folgenden Tabelle 22 sind die hier dargestellten Fluor-Trirutile mit ihren Gitterkonstanten aufgeführt.

Tabelle 22

Fluortrirutile $LiMe^{2+}Me^{3+}F_6$

		a(Å)	c(Å)	c/3 : a
$LiCoCrF_6$	rot-braun	4,635	9,133	o,657
$LiNiCrF_6$	hell-grün	4,612	9,o27	o,652
($LiCuCrF_6$	oliv-grün	4,616	3,o57	o,662)
$LiZnCrF_6$	grün	4,632	9,1oo	o,655
$LiMgCrF_6$	grün	4,6o3	9,o17	o,653
$LiCoFeF_6$	braun	4,68o	9,429	o,671
$LiNiFeF_6$	braun	4,648	9,128	o,655
$LiZnVF_6$	hell-grün	4,655	9,2o9	o,659
$LiNiVF_6$	gelb-grün	4,631	9,142	o,656

Die Existenz von Fluortrirutilen mit Na anstelle des einwertigen Kations ist recht unwahrscheinlich, da die mit Natrium in der Größe vergleichbaren Me^{2+}- und Me^{3+}-Ionen meist höhere Koordinationszahlen als 6 haben.
Versuche, 1-3-Doppelfluoride mit Rutilstruktur z.B. $LiCrF_4$ in Analogie zu den 3-5-Doppeloxiden mit Rutilstruktur wie $Cr(III)Ta(V)O_4$ darzustellen, waren erfolglos.

21 Darstellung

Die Fluor-Trirutile wurden durch Umsetzung der stöchiometrischen Gemische von LiF, MeF_2 und MeF_3 bei 650 - 800°C unter Argon im Platinröhrchen dargestellt. Um eine Zersetzung der Fluoride bei höheren Temperaturen durch anhaftende Spuren von Wasser zu Oxiden und Oxidfluoriden zu vermeiden, wurden vor dem eigentlichen Erhitzen die Proben bei 180°C im Hochvakuum 12 Stunden lang vorgetrocknet.
Als Ausgangssubstanzen dienten analysenreine wasserfreie Fluoride, deren Präparation und Analyse im experimentellen Teil beschrieben ist.
Die Verbindungen sind in Wasser unlöslich und in Mineralsäuren schwer löslich. Die Chromverbindungen wurden sogar von Salpetersäure nicht angegriffen. Wegen der Schwerlöslichkeit der quaternären Fluoride erfolgte die Bestimmung des Fluoridgehaltes durch pyrohydrolytische Zersetzung der Verbindungen mit Wasserdampf bei 1000°C nach Warf [35] und anschließender Titration des gebildeten Fluorwasserstoffs mit Natronlauge.
Die Kationen wurden nach Aufschluß der Verbindungen mit $KHSO_4$ oder Na_2CO_3 und Na_2O_2 je nach Element durch gravimetrische oder titrimetrische Methoden bestimmt.

Die Analyse der Verbindungen führte zu folgenden Ergebnissen:

$LiNiCrF_6$			
ber.	22,45 % Cr	25,3 % Ni	49,2 % F
gef.	22,3	25,4	46,2
$LiNiFeF_6$			
ber.	24,95 % Ni	23,7 % Fe	48,4 % F
gef.	24,9	25,3	44,1

$LiZnCrF_6$			
ber.	27,4 % Zn	21,8 % Cr	47,8 % F
gef.	27,3	21,3	46,5
$LiCoCrF_6$			
ber.	22,4 % Cr	25,4 % Co	49,2 % F
gef.	21,7	26,1	49,1
$LiZnVF_6$			
ber.	21,5 % V	27,55 % Zn	48,o % F
gef.	21,6	27,5	47,8
$LiCuCrF_6$			
ber.	22,1 % Cr	26,9 % Cu	48,2 % F
gef.	21,7	26,2	47,8
$LiMgCrF_6$			
ber.	12,3 % Mg	26,4 % Cr	57,8 % F
gef.	11,o		54,8

Bei drei Verbindungen liegen die Fluorwerte unter den berechneten Werten, doch dürfte dies auf Analysenfehler bei dieser schwierigen Analysenmethode der Bestimmung von unlöslichen Fluoriden zurückzuführen sein. Da die Werte für die Metalle mit den berechneten Werten gut übereinstimmen, und zudem bei der Darstellung der Verbindungen kein Gewichtsverlust zu beobachten war, ist an der Richtigkeit der Formulierung der Verbindungen kaum zu zweifeln.

22 Struktur

In Tabelle 23 ist die Indizierung eines Fluortrirutils am Beispiel der Verbindung $LiZnVF_6$ angegeben; Abbildung 16a zeigt die Strichdiagramme einiger weiterer Verbindungen $LiMe^{2+}Me^{3+}F_6$.

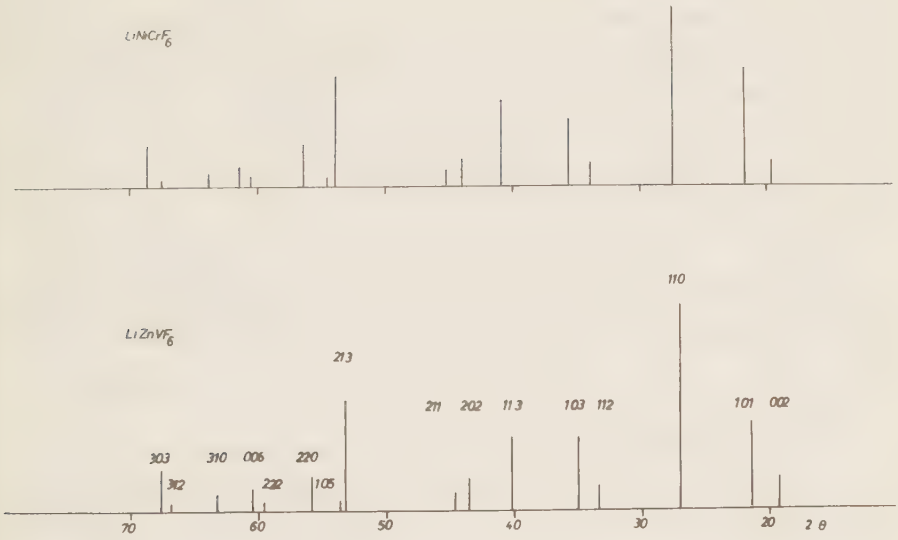


Abbildung 16a: Strichdiagramme einiger Verbindungen der Zusammensetzung $LiMe^{2+}Me^{3+}F_6$

Die Trirutilverbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr 136) mit 2 Formeleinheiten pro Zelle. Die Besetzung der Punktlagen ist wie folgt:

2 Li in (2a) $(000;\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})$

4 Me^{2+},Me^{3+} in (4e) $\pm(00z;\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}+z)$ mit $z \sim 0{,}333$

4 F_I in (4f) $\pm(x,x,0;\ \frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2})$ mit $x \sim 0{,}3$

4 F_{II} in (8j) $\pm(x,x,z;\ \bar{x},\bar{x},z;\ \frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+z)$

mit $x \sim 0{,}3$; $z \sim 1/3$

Es ist allerdings zunächst auch eine andere Verteilung der Kationen denkbar, nämlich die etwa gleichgroßen Li^+ und Me^{2+}-Ionen auf der 4-zähligen Lage und die meist kleineren Me^{3+}-

Ionen auf der 2-zähligen Lage. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten läßt sich aber, ohne eine ausführliche Strukturberechnung durchzuführen, aufgrund einer einfachen Intensitätsbetrachtung entscheiden.

Der Strukturfaktor der F-Atome für die Interferenzen mit hkl mit $l \neq 3$ - das sind die für die Trirutilstruktur charakteristischen "Überstrukturinterferenzen" - ist stets gleich Null. Der Strukturfaktor für die Kationen der 2-zähligen Lage, (2a), lautet:

$$F_A = f_A \cdot (1 + \cos 2\pi \frac{h+k+l}{2})$$

(f_a= Atomformfaktor für die Kationen in der 2-zähligen Lage) und wird für hkl = u = 0 und für hkl = g = + $2f_a$.

Für die Kationen der 4-zähligen Lage lautet der Ausdruck:

$$F_B = 2\, f_B \left[\cos 2\pi \frac{1}{3} + \cos 2\pi \left(\frac{h+k}{2} + \frac{1}{6}\right)\right]$$

Der Strukturfaktor für die "Überstrukturinterferenzen" ergibt sich dann zu

$$F_{Ges} = 2\, F_A - 2\, F_B$$

Da die Atomformfaktoren der Ordnungszahl proportional sind, wird z.B. für die Verbindung $LiZnCrF_6$:

$$f_{Li} \text{ prop } 3 \qquad f_{\frac{Zn+Cr}{2}} \text{ prop } 27$$

Bei der zweiten Möglichkeit mit Chrom(III) auf der 2-zähligen Lage und Li und Zn auf der 4-zähligen Lage wird

$$f_A \text{ proportional } 24$$
$$f_B \text{ proportional } 16{,}5 \ .$$

Da in den Gesamtstrukturfaktor die Differenz der beiden Strukturfaktoren für die A und B-Atome eingeht, müßten im zweiten Fall die Intensitäten der Interferenzen sehr schwach sein. Tatsächlich treten sie aber mit mittlerer bis sogar starker Intensität auf, so daß nur die erste Verteilung mit Li in 2(a) und Zn und Cr in 4(e) in Frage kommen kann. Daß überhaupt eine geordnete Verteilung und damit eine Überstruktur des Rutils zustande kommt, ist wohl auf die ver-

schiedene Ladung und vielleicht auch auf die Unterschiede in der polarisierenden Wirkung der Li^+-Ionen einerseits und der zwei- und dreiwertigen Ionen andererseits zurückzuführen. Die Elektroneutralitätsregel von Pauling ist in der Trirutilstruktur wesentlich besser erfüllt als bei völlig statistischer Verteilung der Kationen in der einfachen Rutilstruktur.

Das Verhältnis c/3 : a ist für die Fluor-Trirutile mit o,652 bis o,671 niedriger als das c/a-Verhältnis der im einfachen Rutilgitter kristallisierenden entsprechenden Difluoride (z.B. NiF_2 o,663 ; ZnF_2 o,666 ; CoF_2 o,677). Dies dürfte auf die gegenüber den Me^{2+}-Kationen kleineren Li^+- und Me^{3+}-Ionen zurückzuführen sein, deren Größe sich in der c-Richtung (Oktaederketten) stärker auswirkt als in der a-Richtung.

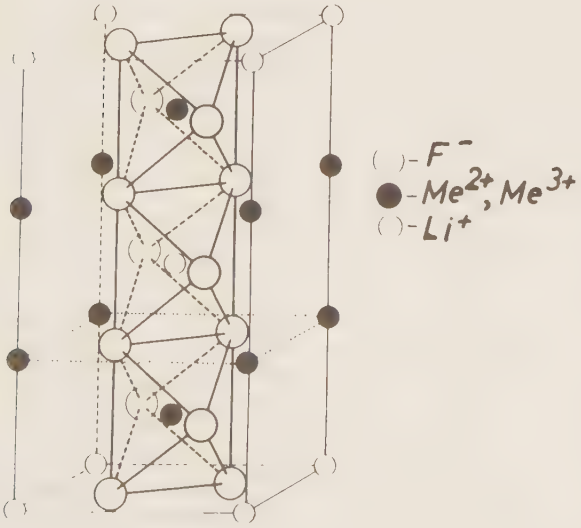


Abbildung 16b: Die Trirutilstruktur von Verbindungen $LiMe^{2+}Me^{3+}F_6$

Bei einem Vergleich der Gitterkonstanten in Tabelle 22 fällt auf, daß sich die Zinkverbindung nach der Größe der Werte zwischen die Kobalt- und Nickelverbindung einornet, obwohl auf Grund der üblichen Ionenradien [x)] die Reihenfolge Zn > Co > Ni zu erwarten wäre. Der gleiche Gang wie hier wurde jedoch auch bei allen bisher untersuchten ternären Fluoriden $A^{I}Me^{II}F_3$ und $A_2^{I}Me^{II}F_4$ beobachtet[43)44)], so daß zumindest in Fluoriden der Ionenradius des Zn^{2+}-Ions kleiner als der des Co^{2+}-Ions ist. Kürzlich wurde auch bei Oxidfluoriden vom $RbNiCrF_6$-Typ der gleiche Effekt festgestellt [45)].

Tabelle 23

Indizierung einer Zählrohraufnahme ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung) von $LiZnVF_6$

tetragonal a = 4,655 Å
c = 9,2o9 Å
c/3 : a = o,659

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	hkl
m	9,64	o,o28o	o,o28o	002
st	1o,71	346	345	101
ssst	13,54	548	549	110
m	16,73	829	829	112
st	17,51	9o5	9o6	103
st	2o,1o	1181	118o	113
m	21,75	1373	1372	210
			1377	202
m	22,31	1441	1442	211
st	26,58	2oo2	2oo3	213
s	26,76	2o27	2o27	105
m	27,92	2193	2194	220

x) nach Pauling und Ahrens: Zn^{2+}= o,74 Å, Co^{2+}= o,72 Å, Ni^{2+}= o,69 Å; nach Goldschmidt: Zn^{2+}= o,83 Å, Co^{2+}= o,82 Å, Ni^{2+}= o,78 Å

Fortsetzung Tabelle 23 :

Int.	θ	$\sin^2 \theta_{gef.}$	$\sin^2 \theta_{ber.}$	hkl
sss	29,81	2472	2474	222
m	3o,17	2555	2523	006
s	31,58	2743	2743	310
s	33,35	3o22	3o23	312
m	33,81	3o97	31oo	303

Auf der Röntgenaufnahme von $LiCuCrF_6$ treten die für die Trirutilstruktur charakteristischen Interferenzen nicht mehr auf, obwohl die im Periodensystem benachbarten Elemente Nickel und Zink Verbindungen vom Trirutiltyp bilden; die Cu-Verbindung kristallisiert im einfachen Rutilgitter. Vielleicht bedingt die beim Cu^{2+}-Ion ($3d^9$) auftretende Jahn-Teller-Aufspaltung eine statistische Anordnung der Li^+, Cu^{2+} und Cr^{3+}-Ionen. Bemerkenswert ist, daß sich die Jahn-Teller-Verzerrung nicht in einer Symmetrieerniedrigung auswirkt. Denn bekanntlich kristallisieren die meisten Cu(II)-Verbindungen niedriger symmetrisch als die entsprechenden Co(II)-, Ni(II)- und Zn(II)-Verbindungen. So sind z.B. $KNiF_3$ und $KCoF_3$ kubisch, $KCuF_3$ tetragonal; $NaCoF_3$ und $NaNiF_3$ rhombisch, $NaCuF_3$ jedoch monoklin oder CoF_2, NiF_2 und ZnF_2 tetragonal, CuF_2 monoklin.

Es muß allerdings vermerkt werden, daß die $LiCuCrF_6$-Präparate trotz wiederholter Versuche nicht vollkommen rein zu erhalten waren, sondern daß stets schon eine geringe Zersetzung der Verbindung eingetreten war. Da diese, wie im Kapitel 24 am Beispiel der Zinkverbindung gezeigt werden wird, zur Bildung von MeF_2 führt, das mit der Trirutilverbindung MK bilden kann, ist im vorliegenden Fall auch mit einer MK-Bildung zwischen $LiCuCrF_6$ und CuF_2 zu rechnen, die zu einer Störung der geordneten Kationenfolge der Trirutilstruktur führt.

23 $LiMnCrF_6$

$LiMnCrF_6$ kristallisiert nicht mehr im tetragonalen Trirutilgitter. Der Radius des Mn^{2+}-Kations ist mit o,8o Å offenbar zu groß, so daß ein neuer Strukturtyp auftritt. Die größten in den Fluortrirutilen auftretenden Ionen liegen beim $LiZnVF_6$ vor; Zn^{2+} und V^{3+} haben beide einen Ionenradius von o,74 Å.

$LiMnCrF_6$ entstand bei 1o stündigem Erhitzen von LiF + MnF_2 + CrF_3 unter Argon auf 75o°C. Die Analyse der grünen Verbindung ergab:

Cr	ber.	22,8 %	F	5o %
	gef.	22,7 %		5o,o %

Tabelle 24 zeigt die Interferenzen dieser Verbindung, die sich hexagonal mit den Gitterkonstanten

a = 8,654 Å
c = 4,731 Å

indizieren läßt.

Tabelle 24

Indizierung einer Zählrohraufnahme ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung) von $LiMnCrF_6$

hexagonal a = 8,654 Å, c = 4,731 Å, c/a = o,5467

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	hkl
s	9,35	o,o265	o,o265	001
m	1o,27	318	317	110
m	11,14	373	372	101
st	13,98	583	582	111
m	15,24	691	689	201
m	17,97	952	952	300
m	18,5o	1oo7	1oo6	211
st	2o,43	1218	1218	301
s	2o,88	1271	127o	220
m	21,81	138o	138o	112
m	23,o6	1534	1534	221

Fortsetzung Tabelle 24 :

Int.	θ	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	hkl
s	23,89	1640	1640	311
st	26,68	2016	2014	302
s	28,10	2219	2221	410
m	28,48	2274	2275	321
s	28,85	2330	2332	222
s	29,90	2485	2486	411
s	31,37	2710	2707	113
m	32,28	2852	2856	330

Die aus den Gitterkonstanten berechnete Röntgendichte $d = 3,70\ g/cm^3$ stimmt mit der pyknometrischen Dichte $d_{pykn}=3,64$ überein, wenn man pro Elementarzelle 3 Formeleinheiten annimmt. Die Verbindung kristallisiert wie die von Hoppe, Liebe und Dähne [36] dargestellte Mn(IV)-Verbindung, Li_2MnF_6, ($a = 8,42$ Å , $c = 4,59$ Å) im Na_2SiF_6 Typ.

Abbildung 17 zeigt die Strichdiagramme der beiden Verbindungen Li_2MnF_6 und $LiMnCrF_6$. Nach der Größe der Ionenradien sollte man annehmen, daß die größeren Li^+ und Mn^{2+}-Ionen die Positionen der Na^+- und die kleineren Cr^{3+}-Ionen die Lagen der Si^{4+} im Na_2SiF_6-Gitter einnehmen. Doch kann erst eine exakte Strukturbestimmung an Einkristallen darüber genauen Aufschluß geben.

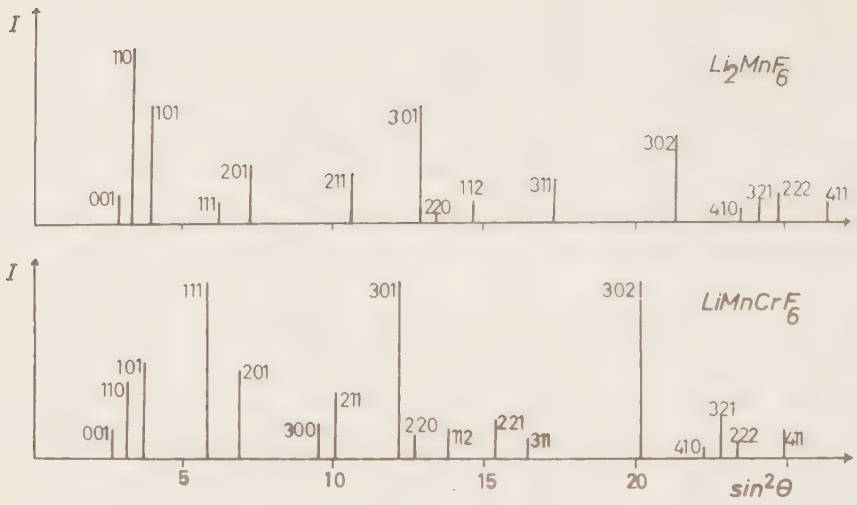


Abbildung 17 : Strichdiagramme von $LiMnCrF_6$ und Li_2MnF_6

24 Mischkristalle Trirutil-Rutil

Es wurde versucht, Einkristalle von Fluortrirutilen aus Schmelzen zu züchten, um an diesen röntgenographisch eine genauere Bestimmung des Parameters z der Kationen in der Lage (4e) durchzuführen. Dies gelang jedoch nicht, da die Verbindungen anscheinend inkongruent schmelzen, und aus der Schmelze der Trirutil nicht mehr auskristallisiert. Für die Verbindung $LiZnCrF_6$ konnte mit einem Thermoanlyser der Firma Mettler der Schmelzpunkt zu 78o°C bestimmt werden.

Aus der Schmelze kristallisieren die beständigen Verbindungen vom Li_3MeF_6-Typ (siehe Kapitel 25), die nach der folgenden Reaktionsgleichung entstehen:

$$3\ LiZnCrF_6 \longrightarrow Li_3CrF_6 + 3\ ZnF_2 + 2\ CrF_3$$

Die Röntgendiagramme zeigen entsprechend vorstehender Gleichung neben den Interferenzen von Li_3CrF_6 die Linien von CrF_3 und eines Rutils, dessen Gitterkonstanten jedoch deutlich

kleiner als die des reinen ZnF_2 sind. Es handelt sich hierbei um Mischkristalle zwischen $LiZnCrF_6$ und ZnF_2. Diese konnten im reinen Zustand bei 750°C aus $LiZnCrF_6$ und ZnF_2 dargestellt werden. Durch die MK-Bildung mit ZnF_2 wird die geordnete Trirutilstruktur zerstört.
Die Rutilphase ZnF_2-$(Li_{0,33}Zn_{0,33}Cr_{0,33})F_2$ reicht von 100 - 35 Mol% ZnF_2. Eine Lösung von Zinkfluorid im Trirutil ist nicht nachzuweisen. Für die Rutilphase wurden die folgenden Gitterkonstanten gefunden:

Tabelle 25

Gitterkonstanten der Rutilphase ZnF_2-$(Li_{0,33}Zn_{0,33}Cr_{0,33})F_2$

ZnF_2 Mol%	a(Å)	c(Å)
100	$4,70_3$	$3,13_4$
50	$4,67_6$	$3,09_4$
35	$4,66_6$	$3,08_3$
0 (Trirutil)	$4,63_2$	$3,03_3$ (c/3)

Die Fluoranalyse des Mischkristalls mit 50 % ZnF_2 ergab den folgenden Wert:

F ber. : 41,5 % gef. : 40,8 %

Es ist anzunehmen, daß auch andere Difluoride MeF_2 mit den $LiMe^{2+}Me^{3+}F_6$-Verbindungen MK mit Rutilstruktur bilden. Auf diese Möglichkeit ist schon bei der Besprechung der Verbindung $LiCuCrF_6$ in Kapitel 22 hingewiesen worden.

25 Verbindungen der Zusammensetzung Li_3MeF_6

Versuche, Verbindungen vom Trirutiltyp mit AlF_3 darzustellen wie $LiNiAlF_6$ oder $LiZnAlF_6$, schlugen fehl. Als Umsetzungsprodukt konnte hier nur Li_3AlF_6 neben den Ausgangsverbindungen AlF_3 und ZnF_2 bzw. NiF_2 gefunden werden. Die schon in der Literatur beschriebene Aluminium-Verbindung [37] und weitere Verbindungen des Typs $Li_3Me^{III}F_6$ mit Me^{III} = Cr, Fe, V wurden in reinem Zustand bei 850°C durch Umsetzung von 3 LiF + 1 MeF_3

unter Argonatmosphäre erhalten. Dargestellt wurden die in Tabelle 26 aufgeführten ternären Fluoride.
Die Zählrohraufnahmen sind untereinander sehr ähnlich, so daß vermutlich die gleiche Struktur vorliegt. Die Cr(III), Fe(III) und V(III)-Verbindungen ließen sich in Analogie zu einer Indizierung von α-Li_3AlF_6 nach Garton und Wanklyn [37] hexagonal mit den folgenden Werten indizieren:

Tabelle 26

Gitterkonstanten von Verbindungen der Zusammensetzung Li_3MeF_6

	a(Å)	c(Å)	
Li_3AlF_6 [37]	9,7o	12,32	weiß
Li_3CrF_6	9,87	12,55	grün
Li_3FeF_6	9,92	12,5o	braun
Li_3VF_6	9,94	12,64	hell-grün

Tabelle 27

Indizierung einer Zählrohraufnahme ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung) von Li_3CrF_6

hexagonal a = 9,87 Å
c = 12,55 Å

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	hkl
st	1o,36	o,o324	o,o325	200
sst	1o,69	344	339	003
m	12,91	499	476	202
m	16,8o	835	847	114
s	18,63	1o2o	1o23	105
s	19,o3	1o63	1o57	310
st	2o,4o	1215	12o9	312
st	2o,79	126o	1267	205
s	21,13	13oo	1298	400
s	21,7o	1367	1358	006
s	25,44	1845	1847	007
s	26,52	2oo8	2oo2	315
m	26,81	2o34	2o34	5oo

Tabelle 27 bringt als Beispiel die Indizierung der Verbindung Li_3CrF_6. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten $\sin^2 \vartheta$-Werten ist ebenso wie bei der in der Literatur beschriebenen Aluminium-Verbindung nicht sehr befriedigend, da sowohl Abweichungen nach größeren wie nach kleineren Werten auftreten. Gegen eine hexagonale Struktur spricht weiterhin, daß sich die röntgenographische Dichte ($d_{rö} = 3,0$) mit der pyknometrischen Dichte ($d_{pyk} = 3,10$ g/cm^3) nur dann in Einklang bringen läßt, wenn man 10 Formeleinheiten pro Elementarzelle einsetzt. Wahrscheinlich kristallisieren die Verbindungen in Wirklichkeit rhombisch oder monoklin. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht geklärt werden[x].

26 Lithiumoxofluormetallate

Ersetzt man in den Verbindungen vom Typ $LiMe^{2+}Me^{3+}F_6$ ein Fluorid-Ion durch ein Sauerstoff-Ion und erhöht zugleich die Ladung eines der beiden Kationen, so gelangt man zu den Oxidfluoriden z.B. $LiMe^{2+}Me^{4+}OF_5$. Es sollte untersucht werden, ob Verbindungen dieser Art existieren und ob sie auch noch im Trirutilgitter kristallisieren. Als 4-wertiges Kation wurde Titan, als 2-wertiges Zn, Co und Ni gewählt. Die Verbindungen lassen sich ausgehend von Li_2TiF_6, TiO_2 und MeF_2 nach folgender Gleichung

$$Li_2TiF_6 + TiO_2 + 2\ ZnF_2 \longrightarrow 2\ LiZnTiOF_5$$

darstellen. Die Reaktion wurde bei 650°C unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Die Verbindungen $LiZnTiOF_5$ farblos, $LiNiTiOF_5$ gelb und $LiCoTiOF_5$ violett kristallisieren nicht im Trirutilgitter, sondern im einfachen Rutilgitter. Allerdings ist es nicht gelungen, die Verbindungen völlig rein darzustellen, auf den Röntgenaufnahmen traten stets noch einige sehr schwache Interferenzen auf, die weder dem Rutil noch den Ausgangsverbindungen zugeordnet werden konnten.

x) Inzwischen wurde die Kristallstruktur von Li_3AlF_6 aufgeklärt. Die Verbindung kristallisiert rhombisch: a = 9,510 Å , b = 8,2295 Å , c = 4,8762 Å [51].

Eine Zählrohraufnahme von $LiZnTiOF_5$ lieferte für die Rutilphase folgende Gitterkonstanten:

$a = 4{,}673$ Å $\qquad c = 3{,}045$ Å $\qquad c/a = 0{,}6516$

Der Fluorgehalt dieser Verbindung wurde zu 40,4 % gefunden, der theoretische Wert für $LiZnTiOF_5$ liegt bei 41,1 % Fluor.

27 Magnetische Untersuchungen

Für die Durchführung der Messungen gelten die in Kapitel 11 gemachten Angaben.
In Tabelle 28 sind für 5 Temperaturen die gefundenen und korrigierten Molsuszeptibilitäten, χ_{Mol}, aufgeführt. Für die beiden Verbindungen $LiZnCrF_6$ und $LiMgCrF_6$, die nur ein paramagnetisches Ion enthalten, sind in der Tabelle ferner noch die nach

$$\mu_{eff} = 2{,}84 \cdot \sqrt{\chi_{Mol} \cdot T}$$

berechneten μ_{eff}-Werte sowie die für freie Cr(III)-Ionen ($3d^3$) zu erwartenden χ_{Mol}-Werte (spin-only) angegeben. Von den übrigen Verbindungen mit 2 paramagnetischen Ionen wurde nur für die Mn(II)-Verbindung die zu erwartende Molsuszeptibilität additiv aus $\chi_{Cr^{3+}}$ und $\chi_{Me^{2+}}$ berechnet. Dies erscheint in diesem Fall noch sinnvoll, weil das Mn^{2+}-Ion mit der Konfiguration $3d^5$ einen S-Term besitzt und sein magnetisches Verhalten nur durch das Spin-Moment bestimmt wird. Bei den Verbindungen mit Co(II) und Ni(II) ist die additive Berechnung der zu erwartenden Suszeptibilitäten nicht mehr durchführbar, denn hier ist neben dem Spinmoment auch das Bahnmoment wirksam, dessen Anteil von der Koordinationszahl und von den Einflüssen des Ligandenfeldes abhängig ist.

Tabelle 28

Ergebnisse der magnetischen Messungen

	T °K	$\chi_{Mol(korr)}$	$\chi_{Mol(ber)}$	μ_{eff}
$LiZnCrF_6$	90	19200	20700	3,73
$\theta = -8^\circ$	195	9170	9550	3,79
	293	6130	6350	3,80
	373	4810	4990	3,80
	453	3980	4110	3,81
$LiMgCrF_6$	90	18330	20700	3,65
	195	9410	9550	3,83
	293	6170	6350	3,83
	373	4900	4990	3,83
	453	4070	4110	3,85
$LiMnCrF_6$	90	55500	68920	
$\theta = -8^\circ$	195	27000	31800	
	293	17850	21160	
	373	14500	16620	
	453	12100	13690	
		$\chi_{Mol(korr)}$		$\chi_{Mol(korr)}$
$LiCoCrF_6$	90	38200	$LiCuCrF_6$	17100
$\theta = -48^\circ$	195	20800	$\theta = -62^\circ$	9100
	293	15600		6580
	373	12600		5320
	453	10500		4550
$LiNiCrF_6$	90	25000	$LiNiFeF_6$	45400
$\theta = -35^\circ$	195	13700	$\theta = -100^\circ$	16800
	293	9700		12300
	373	7800		10400
	453	6700		9100

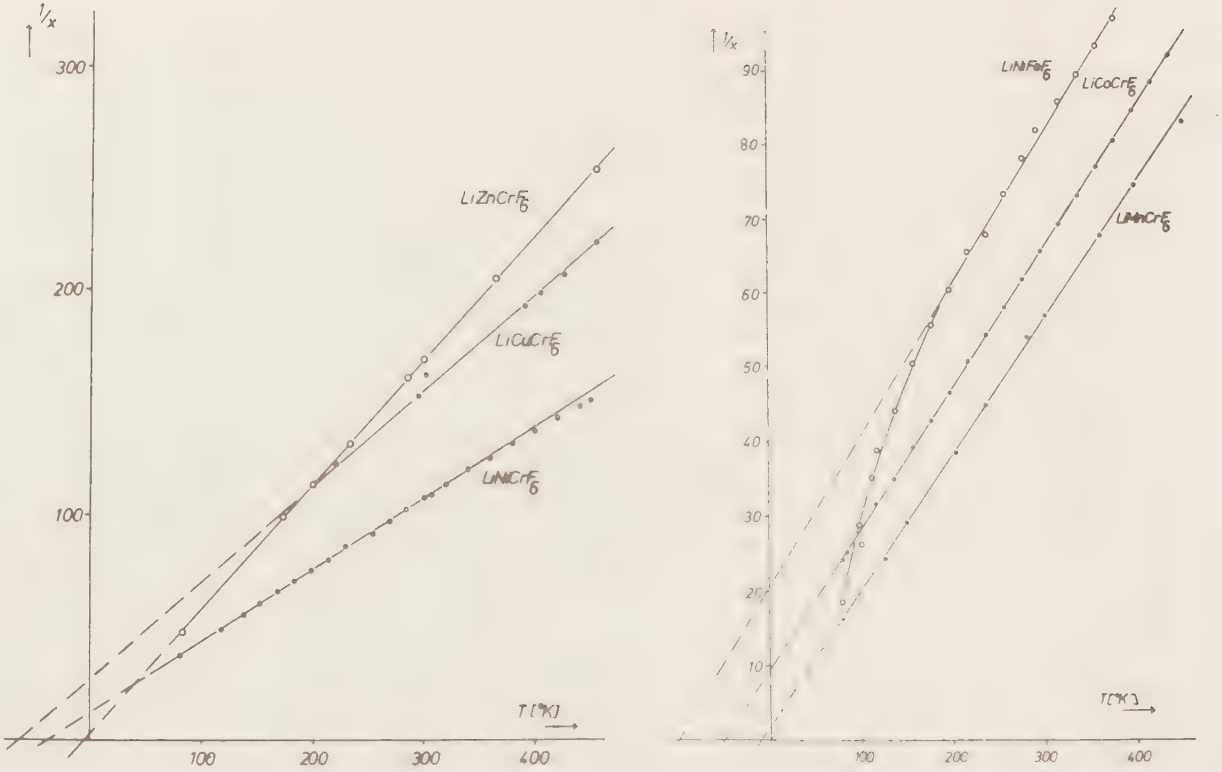


Abbildung 18 : 1/χ-T-Diagramme einiger Fluortrirutile

$LiZnCrF_6$, $LiMgCrF_6$

Diese beiden Verbindungen befolgen das Curie-Weißsche Gesetz mit sehr kleinen Θ-Werten. Für die Zinkverbindung ergibt sich ein Θ von etwa -8°; für die Magnesiumverbindung ist die Angabe eines Θ-Wertes nicht möglich, weil die Messpunkte im $1/\chi$-T-Diagramm stärker streuen. Bei beiden Verbindungen liegen die Suszeptibilitäten nur um wenige Prozent unter den für freie Cr^{3+}-Ionen berechneten spin-only-Werten, wobei die Abweichungen bei tiefen Temperaturen etwas größer sind. Die antiferromagnetischen Wechselwirkungen können also nur sehr gering sein, was auch zu erwarten ist, da die paramagnetischen Cr^{3+}-Ionen durch die Li^{+}- und Zn^{2+}- bzw. Mg^{2+}-Ionen "diamagnetisch verdünnt" sind.

$LiNiCrF_6$, $LiCoCrF_6$

Beide Verbindungen erfüllen das Curie-Weißsche Gesetz, doch sind hier die Θ-Werte etwas größer als bei den beiden Verbindungen mit Zink und Magnesium. Für $LiNiCrF_6$ erhält man $\Theta = -35^{\circ}$, für $LiCoCrF_6$ $\Theta = -48^{\circ}$.
Die etwas höheren Θ-Werte zeigen, daß die Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Kationen in diesen beiden Verbindungen schon stärker sind, wobei sowohl Wechselwirkungen zwischen Cr-Cr und Ni-Ni als auch Cr-Ni möglich erscheinen.

$LiMnCrF_6$

Die $1/\chi$-T-Kurve für $LiMnCrF_6$ ist eine Gerade, die fast durch den Nullpunkt geht ($\Theta = 8^{\circ}$). Die Steigung der Geraden, die durch die Curiekonstanten C bestimmt wird, verläuft steiler als die Gerade, die sich für die additiv berechneten Molsuszeptibilitäten ($\chi_{Cr^{3+}} + \chi_{Mn^{2+}}$) ergibt.

$LiNiFeF_6$

Oberhalb T = 2oo°K liegen die Messpunkte im 1/X-T-Diagramm auf einer Geraden, die bei Extrapolation zu einem hohen Θ-Wert von -1oo° führt. Unterhalb T = 2oo°K ist die 1/X-T-Kurve zur T-Achse hyperbelähnlich gekrümmt, das heißt die Molsuszeptibilitäten steigen stärker an als nach dem Curie-Weißschen Gesetz zu erwarten ist. Ein solcher Kurvenverlauf ist charakteristisch für ferrimagnetische Substanzen. Es ist zu erwarten, daß unterhalb T = 9o°K Feldstärkenabhängigkeit auftritt. Leider konnten solche Messungen bei noch tieferen Temperaturen nicht durchgeführt werden.

$LiCuCrF_6$

Während die Suszeptibilitäten der vorher besprochenen Fluoride im untersuchten Temperaturbereich feldstärkenunabhängig sind, tritt bei der Kupferverbindung im Bereich unterhalb 17o°K schwache Feldstärkenabhängigkeit auf. Da die Messungen nur bei drei Feldstärken durchgeführt wurden, ist eine Extrapolation auf $H = \infty$ zur Eliminierung der Feldstärkenabhängigkeit mit beträchtlichen Fehlern behaftet. Daher sind im 1/X-T-Diagramm nur die Werte bis 2oo°K aufgetragen. Die Extrapolation ergibt ein Θ von etwa -62°K.

Ob die Feldstärkenabhängigkeit durch eine ferromagnetische Verunreinigung verursacht wird oder eine Eigenschaft der Verbindung ist, läßt sich nicht entscheiden. Bei Vorliegen von parasitärem Ferromagnetismus ist vor Auftreten der Feldstärkenabhängigkeit ein Verlauf der 1/X-T-Kurve, wie ihn die Verbindung $LiNiFeF_6$ bei tiefen Temperaturen zeigt, zu erwarten. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß auch bei den ternären Kupferfluoriden Na_2CuF_4 und K_2CuF_4 [46] bei tiefen Temperaturen Feldstärkenabhängigkeit gefunden worden ist.

Diskussion der magnetischen Messungen

Die Fluoride der Übergangsmetalle zeigen in ihren magnetischen Eigenschaften Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden Werten. Die gemessenen Molsuszeptibilitäten sind oft kleiner als die theoretisch berechneten Werte. Eine Erniedrigung des Magnetismus kann durch zwei Arten von Wechselwirkungen hervorgerufen werden:

1. Direkte Kationen-Kationen Wechselwirkung, die aber bisher nur bei Oxiden (VO_2 , NbO_2) beobachtet worden ist.
2. Der sogenannte Superaustausch ("superexchange"), eine Kation-Anion-Kation Wechselwirkung, die über Elektronen, die zum Anion gehören, vermittelt wird, wenn die Anionenoktaeder über Ecken verbunden sind.

Sowohl leere als auch halb-besetzte d_γ -Orbitale können koppeln. Am günstigsten ist es hierbei, wenn der Winkel Me-X-Me 180° beträgt, ein kleinerer Winkel führt zu einer Schwächung der Wechselwirkung.
In den Rutilen ist vom Gitter her dreidimensionaler Superaustausch möglich, allerdings sind die Me-X-Me Ketten nicht linear angeordnet, sondern der Winkel beträgt 130 - 135°. Die Néelpunkte der Difluoride vom Rutiltyp liegen daher bei tiefen Temperaturen (CoF_2 = 38°K, NiF_2 = 83°K, MnF_2 = 67°K). Neutronenbeugungsuntersuchungen haben gezeigt, daß unterhalb der Néeltemperatur das magnetische Kation im Zentrum des Rutilgitters seinen Spin antiparallel zu den Spinmomenten der Kationen an den Ecken der Zelle ausrichtet (siehe Abb.19).

Auch bei den diamagnetisch stark verdünnten Trirutilen $LiMgCrF_6$ und $LiZnCrF_6$ ist bei sehr tiefen Temperaturen anscheinend eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung vorhanden, wie aus den negativen Θ-Werten zu entnehmen ist. Doch kann es nicht zur Ausbildung von größeren Bereichen kommen, in denen die magnetischen Momente koppeln, da die diamagnetischen Li^+- und Zn^{2+}- bzw. Mg^{2+}-Ionen eine derartige kooperative Wechselwirkung unterbrechen.

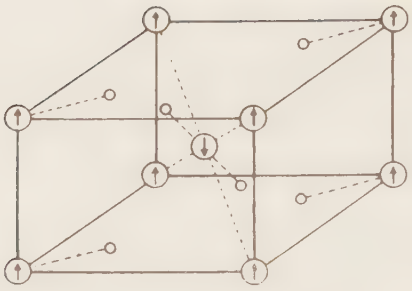


Abbildung 19 : Magnetische Struktur der Difluoride vom Rutiltyp [4o)]

Interessant ist ein Vergleich der Molsuszeptibilitäten und der Θ-Werte von Chrom-Sauerstoff- und Chrom-Fluor-Verbindungen mit Trirutilstruktur, die sich nur geringfügig in den Gitterkonstanten [x)] unterscheiden:

	$\chi_{Mol(korr)}$		Θ
$GaCrTeO_6$	4275	(297°K)	-138
$LiZnCrF_6$	613o	(293°K)	- 8
$LiMgCrF_6$	617o	"	sehr klein

Die drei Verbindungen sind ein weiteres Beispiel dafür, daß die antiferromagnetischen Wechselwirkungen unter vergleichbaren Bedingungen bei Beteiligung von O^{2-}-Ionen wesentlich stärker sind, als bei Beteiligung von F-Ionen, da letztere nur einfach geladen und wenig polarisierbar sind. Ein Anteiligwerden von Elektronen des Anions an den d-Orbitalen der Kationen ist daher beim Fluorid-Ion erschwert.

---

x) Die Gitterkonstanten von $GaCrTeO_6$ betragen a = 4,54$_5$ Å, [38)] c = 8,99 Å, die Gitterkonstanten der Fluoride sind aus Tabelle 22 ersichtlich.

Nach der Theorie des Superaustauschs [24] sollte man für $LiNiCrF_6$ Ferromagnetismus erwarten, weil hier ein halb besetztes d_γ-Orbital (Ni^{2+}) mit einem leeren d_γ-Orbital (Cr^{3+}) in Wechselwirkung treten kann.
Blasse [39] konnte am Perowskit $La_2Ni^{2+}Mn^{4+}O_6$ zeigen, daß bei dieser Kombination von Elektronenkonfigurationen ($d_\varepsilon^3 d_\gamma^0$ - $d_\varepsilon^6 d_\gamma^2$) tatsächlich Ferromagnetismus auftritt. Doch liegt in diesem Fall eine geordnete Verteilung der Ni^{2+}- und Mn^{4+}-Ionen vor, -Ni-O-Mn-O- usw.. Der experimetelle Befund, daß $LiNiCrF_6$ nur schwach antiferromagnetisch ist, spricht dafür, daß im Trirutil keine geordnete Verteilung der Ni^{2+}- und Cr^{3+}-Ionen auf der 4-zähligen Lage vorliegt.

3 Quaternäre Oxide vom $RbNiCrF_6$-Typ

Fluortrirutile $A^+Me^{2+}Me^{3+}F_6$ werden, wie im Kapitel 2 gezeigt werden konnte, nur mit A^I = Li gebildet. Weiterhin gilt die Bedingung, daß die Kationen Me^{2+} und Me^{3+} von ähnlicher Grösse wie das Lithium-Ion sein müssen (siehe dazu die andere Struktur von $LiMn^{2+}Cr^{3+}F_6$). Geht man zu einem großen Alkali-Ion wie K, Rb, Cs oder Tl über, so bildet sich der von Babel [40] aufgeklärte kubische $RbNiCrF_6$-Typ. Den Lithiumfluor-Trirutilen entsprechen bei den Sauerstofftrirutilen die Verbindungen $LiTaMoO_6$, $LiNbWO_6$ und $LiTaWO_6$. Es ergab sich damit die Frage, ob bei Ersatz des Lithiums durch ein großes einwertiges Kation auch Oxidverbindungen $A^+Me^{5+}Me^{6+}O_6$ mit der $RbNiCrF_6$-Struktur gebildet werden. Dies ist tatsächlich der Fall. Mit A(I) = K, Rb, Cs oder Tl und Me(V) = Nb, Ta, Sb und Me(VI) = W und Te konnten die in Tabelle 29 aufgeführten kubisch kristallisierenden Verbindungen dargestellt werden.

Vermutlich lassen sich noch weitere Vertreter dieses Typs, insbesondere solche mit Me(V) = Sb und Me(VI) = Te darstellen. Auffallend ist, daß es nicht gelungen ist, entsprechende Verbindungen mit Mo(VI) z.B. $RbNbMoO_6$ darzustellen.

Tabelle 29

Gitterkonstanten, Röntgendichten und Molvolumina der Oxidverbindungen vom $RbNiCrF_6$-Typ

Verbindung	a(Å)	Röntgendichte (g/cm^3)	Mol.Vol (cm^3) gef.	addit. aus d.Einzel-oxiden [47]
$CsNbWO_6$	10,38	6,009	84,2	93,75
$CsTaWO_6$	10,36	7,096	83,71	91,40
$CsSbTeO_6$	10,22	5,954	80,37	86,95
$RbNbWO_6$	10,35	5,493	83,47	86,65
$RbTaWO_6$	10,33	6,586	82,95	84,3
$TlNbWO_6$	10,36	6,899	83,71	83,5
$TlTaWO_6$	10,32	8,043	82,75	81,15
$CsVWO_6$	10,18	5,842	79,43	91,15
$KNbWO_6$	10,33	4,965	82,95	81,8
$KNbWO_6 \cdot H_2O$	10,49	4,949	86,9	101,15
$KTaWO_6 \cdot H_2O$	10,47	5,997	86,41	98,80

31 Darstellung

Die Verbindungen wurden durch Erhitzen von Alkalikarbonaten und Oxiden an der Luft nach der folgenden Reaktionsgleichung erhalten:

$$A_2CO_3 + Me_2O_5 + 2\ MeO_3 \longrightarrow 2\ AMe^{V}Me^{VI}O_6 + CO_2$$

Wie den Zählrohraufnahmen der Reaktionsprodukte zu entnehmen war, wurde eine vollständige Umsetzung erst bei 800 - 900°C erreicht. Die Verbindungen lassen sich auch durch Umsetzung von Alkaliniobaten und -tantalaten mit WO_3 darstellen, z.B.

$$KNbO_3 + WO_3 \longrightarrow KNbWO_6$$

Die Tellurverbindung wurde abweichend von den Wolframverbindungen zunächst 24 Stunden lang auf 400°C erhitzt und dann 12 Stunden lang bei 800°C geglüht. Als Ausgangssubstanz diente hier

TeO_2, das sich während der Reaktion oxidierte.
Um den Verlauf der Reaktion zu verfolgen, wurde jeweils der Glühverlust bestimmt.
Die Kalium-Verbindungen nehmen bei Zimmertemperatur an der Luft ein Molekül Wasser auf, das beim Erhitzen auf 150°C wieder abgegeben wird.
Ein im Trockenschrank erhitztes Präparat wurde nach seiner Abkühlung im Exsikkator gewogen und darauf zwei Stunden an der Luft stehen gelassen. Die Gewichtszunahme entsprach genau einem Mol H_2O pro Formeleinheit.
Die in Tabelle 29 aufgeführten Verbindungen sind mit Ausnahme der orangegelben Vanadin(V)-Verbindung, $CsVWO_6$, farblos. In Wasser sind sie unlöslich, durch Säuren werden sie nicht zersetzt.
In der Tabelle 29 sind auch die gefundenen Molvolumina mit den Volumina verglichen, die sich additiv aus den Einzeloxiden z.B. für $CsNbWO_6$ aus 1/2 Cs_2O + 1/2 Nb_2O_5 + WO_3 ergeben. Dabei findet man, wie zu erwarten, eine Volumenkontraktion. Nur die Thallium-und Kalium-Verbindungen haben ein größeres Molvolumen, als sich durch Addition der Volumina der Einzeloxide ergibt.

Beim Erhitzen auf 1100°C wandelt sich das kubische $KTaWO_6$ in eine mit den tetragonalen Bronzen K_xWO_3 isostrukturelle Verbindung um, die schon von Galasso, Katz und Ward [42] als $K_{0,5}(W_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ beschrieben worden ist. Ihre Gitterkonstanten betragen: a = 12,36 Å , c = 3,90 Å. Das Molvolumen der tetragonalen Phase beträgt für die Zusammensetzung $KTaWO_6$ 79,0 cm^3. Die vorher kubische Verbindung hat sich in eine Modifikation größerer Dichte umgelagert. Ob auch die anderen in Tabelle 29 aufgeführten Verbindungen bei hohen Temperaturen in eine tetragonale Modifikation übergehen, wurde noch nicht untersucht.

Tabelle 3o

Indizierung der Zählrohraufnahme ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung) von $CsNbWO_6$

Int.	ϑ	$\sin^2 \vartheta_{gef.}$	$\sin^2 \vartheta_{ber.}$	hkl
m	12,14	o,o442	o,o44o	220
sst	14,26	6o7	6o6	311
st	14,94	665	661	222
sss	17,28	882	881	400
s	21,33	1323	1321	422
st	22,71	149o	1486	511/333
st	24,85	1766	1762	440
sss	26,o8	1932	1927	531
s	28,o3	22o9	22o2	620
s	29,15	2373	2367	533
s	29,51	2427	2422	622
sss	3o,96	2647	2642	444
sss	32,oo	28o8	28o8	711/551
sss	33,71	3o81	3o82	642
m	34,77	3252	3248	731/553
s	36,44	3528	3523	800
sss	38,98	3956	3963	822/660
s	4o,oo	4132	4129	751/555
s	4o,3o	4183	4184	662
s	45,o5	5oo9	5oo9	931
s	46,6o	5279	5285	844

Tabelle 31

Indizierung der Zählrohraufnahme ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung) von $KNbWO_6 \cdot H_2O$

Int.	ϑ	$\sin^2 \vartheta_{gef.}$	$\sin^2 \vartheta_{ber.}$	hkl
st	7,33	o,o163	o,o162	111
ss	12,73	485	486	300/221
st	14,12	595	594	311
sst	14,75	649	648	222
m	17,1o	865	863	400
s	18,67	1o25	1o25	331
ss	21,1o	1296	1295	422
m	22,43	1456	1457	511/333
st	24,56	1728	1727	440
m	25,77	189o	1889	531
s	28,81	2323	232o	533
m	29,17	2375	2374	622
s	3o,61	2593	259o	444
m	31,65	2754	2752	711/551
s	34,36	3186	3184	731/553
s	36,oo	3455	3453	800
ss	38,55	3884	3885	822/660
ss	39,49	4o44	4o47	751/555
m	39,81	4o99	41o1	662
m	41,o6	4314	4317	840
s	42,oo	4477	4479	911
ss	44,47	49o8	491o	931
s	46,o2	5178	518o	844

Die Gitterkonstanten und Röntgendichten sind der Tabelle 29 zu entnehmen. Die Indizierung je einer Zählrohraufnahme von $CsNbWO_6$ und $KNbWO_6 \cdot H_2O$ findet sich in den Tabellen 3o und 31 . Die Diagramme der untersuchten Verbindungen (vgl.Abb. 2o) sind untereinander sehr ähnlich, doch zeigen sich charakteristische

Intensitätsunterschiede. Diese erlauben auch eine Unterscheidung zwischen den wasserhaltigen und den wasserfreien Verbindungen. So kehrt sich das Intensitätsverhältnis von 222 : 311 beim Ubergang von $KNbWO_6$ zu $KNbWO_6 \cdot H_2O$ um. Darauf basierend konnte durch Aufnahme in einer Hochtemperaturkamera festgestellt werden, daß bei etwa 15o° die H_2O-Abgabe beendet ist.

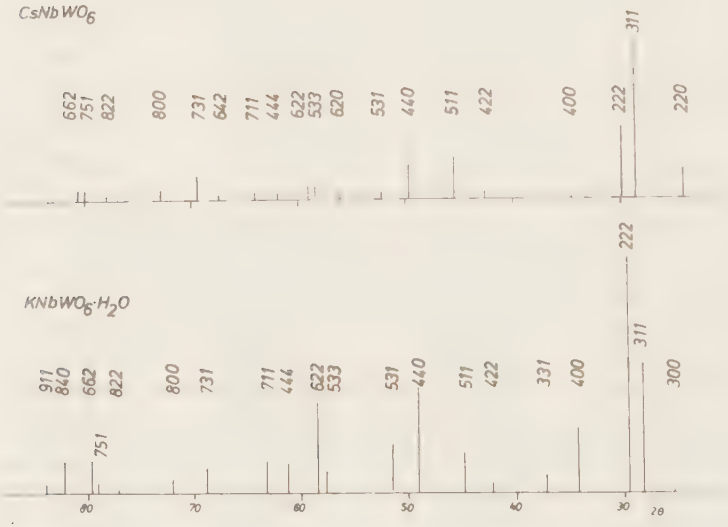


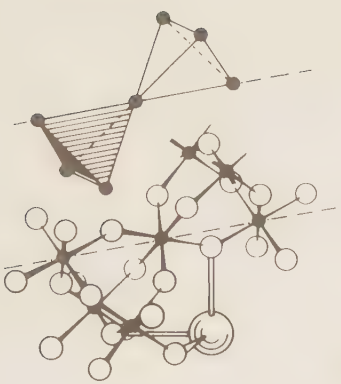
Abbildung 2o : Strichdiagramme von $CsNbWO_6$ und $KNbWO_6$

32 Struktur der Verbindungen

Die Größe der Gitterkonstanten - ca. 1o Å - sowie die Auslöschungsregeln sind die gleichen wie für die Verbindungen vom $RbNiCrF_6$-Typ in der Raumgruppe Fd3m (Nr. 227) mit Z = 8 . Die Punktlagen sind:

Nb, W	(16 c)	(000)
Cs	(8 b)	(3/8, 3/8, 3/8)
O	(48 f)	(x, 1/8, 1/8) mit x = o,3o7

(für x= o,3125 exakt reguläres Oktaeder)



$CaNaNb_2O_6F$ Pyrochlortyp — $RbNiCrF_6$-Typ

Nb ● Ni,Cr,Nb,W

O,F ○ F,O

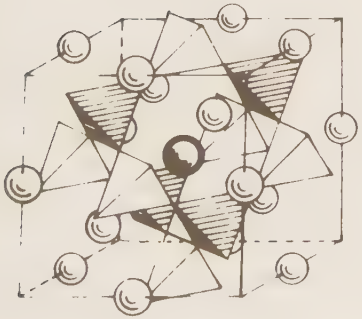
Ca,Na ◎ –

Rb,Cs

≙ ◎

$([Ca,Na]_{1/2}F)^{2+}$ ≙ Rb^+

a)



◎ Rb Cs ● Ni,Cr Nb,W ○ F O

b)

Abbildung 21 : Die Struktur des $RbNiCrF_6$-Typs und ihre Beziehung zum Pyrochlortyp nach Babel [40]

a) Die dreidimensionale Verknüpfung der MeO_6-Oktaeder zu tetraedrischen Baugruppen

b) Die Anordnung der tetraedrischen Baugruppen in der Elementarzelle zu einem dreidimensionalen Me_2O_6-Netz. (Der Ursprung der Zelle ist gegenüber den angegebenen Punktlagen um 1/8 1/8 1/8 verschoben)

Die Kationen Me^{V} und Me^{VI} sind statistisch auf die 16-zählige Lage verteilt. Eine Intensitätsberechnung (siehe im experimentellen Teil) für die Verbindung $CsNbWO_6$, die sich auf 16 Interferenzen einer Zählrohraufnahme stützte, ergab für x = 0,307 einen minimalen R-Wert von 5,5 %. Daraus berechnen sich die Abstände Nb-O = W-O = 1,93 Å und Cs-O 6 x 3,18 Å und 12 x 3,73 Å.

In dieser Struktur bilden die Me^{V}- und Me^{VI}-Kationen mit den O-Ionen ein dreidimensional über Ecken verknüpftes $(Me_2^{V,VI}O_6)$-Oktaedernetz, wie es auch in der Pyrochlorstruktur auftritt. Je 4 Oktaeder sind derart angeordnet, daß die Mittelpunkte, in denen sich die Me^{V}- und Me^{VI}-Ionen in statistischer Verteilung befinden, ein Tetraeder bilden, vgl. dazu Abb. 21 a . Die aus 4 Oktaedern bestehende tetraedrische Gruppe bringt eine starke Winkelung der Me-O-Me-Bindung mit sich. Für die $CsNbWO_6$-Verbindung berechnet sich dieser Winkel zu 144°.

Die Elementarzelle umfaßt 4 dieser tetraedrischen Einheiten, die ihrerseits wieder in Form eines Tetraeders angeordnet sind, siehe Abb. 21 b , in deren Mitte ein großer Hohlraum zur Unterbringung der Alkali-Ionen (Lage 8c) zur Verfügung steht.

Die Alkali-Ionen übernehmen eine wesentliche Funktion zur Stützung des Oktaedernetzes ähnlich wie die Alkali- oder Erdalkali-Ionen in den Zentren des Perowskitgitters. Sie besitzen in dieser Struktur die ungewöhnlich hohe KZ 18 , wobei 8A-O-Abstände wesentlich kleiner als die übrigen 12 sind (siehe dazu obige Werte Cs-O).

In der verwandten Pyrochlorstruktur wird der große Hohlraum durch die tetraedrische $F(Ca,Na)_{4/2}$ -Gruppe ausgefüllt, wobei die F-Ionen die Lage (8c) und die (Ca,Na)-Ionen die Lage (16d) besetzen.

Wegen des für die Alkali-Ionen in der $RbNiCrF_6$-Struktur zur Verfügung stehenden großen Hohlraumes nimmt die Stabilität von der Cäsium- zur Kaliumverbindung hin ab. Daher bilden sich auch die Cäsiumverbindungen am leichtesten. Entsprechende Natriumverbindungen mit dieser Struktur sind bis jetzt nicht gefunden worden.

Für die beiden Kaliumverbindungen $KNbWO_6$ und $KTaWO_6$ ist die große Koordinationszahl mit den großen Abständen Alkali-Sauerstoff-Ion besonders ungünstig, denn die Größe der Zelle ist weitgehend durch das (Me(V)-WO_6)-Oktaedergerüst festgelegt. Damit hängt auch zusammen, daß das aus den Röntgendichten ermittelte Molvolumen von $KNbWO_6$ größer ist als das aus den Volumina der Einzeloxide additiv berechnete (vgl. Tab.29). Die Verbindung ist unter Volumenerweiterung entstanden. Die beiden Kaliumverbindungen sind instabil und nehmen leicht ein Molekül Wasser unter geringer Gitteraufweitung auf (siehe die a-Werte in Tabelle 29). Die Hydratisierung ist schon von Babel [40] bei der Kaliumverbindung $KNiCrF_6$ beobachtet worden, wo sie sogar mit einem Farbwechsel verbunden ist.

Das Wasser verdrängt das Kalium-Ion aus der großen Lücke und nimmt selbst diese Lage ein. Das K-Ion geht auf eine ungefähr 2 Å entferntere Punktlage (16d), die ebenfalls noch in dem großen Hohlraum liegt, und erhält nun die Koordinationszahl 8 . Die Anordnung $K(NbW)O_6 \cdot H_2O$ entspricht jetzt der im Pyrochlorgitter $(Ca,Na)(Nb_2)O_6F$, mit dem Unterschied, daß die Positionen mit der Koordinationszahl 8 , die im Pyrochlor von Ca- und Na-Ionen eingenommen werden, nun statistisch halbbesetzt sind.

Die Atomlagen für die wasserhaltige Verbindung sind:

Nb, W	(16 c)	(000)	
H_2O	(8 b)	(3/8, 3/8, 3/8)	
K	(16 d)	(1/2, 1/2, 1/2)	stat. halbbesetzt
O	(48 f)	(x, 1/8, 1/8)	mit x = o,3o3

Eine Intensitätsberechnung, die sich auf 16 Interferenzen einer Zählrohraufnahme erstreckte, ergab für x =o,3o3 den kleinsten R-Wert.[x)] Der H_2O - O-Abstand berechnete sich daraus zu 3,78 Å, der K - O-Abstand entspricht mit 2,77 Å nun ungefähr der Summe der Ionenradien.

x) R-Wert = 4,3 %

Kürzlich beschrieben Raveau und Thomazeau [41] zwei neue Pyrochlorphasen $(K_x(W_{1-x}Ta_x)O_3$ und $K_x(W_{1-x}Nb_x)O_3$ mit x = o,5 - o,55 . Die angegebenen Gitterkonstanten von a = 1o,469 Å für die Tantalverbindung und 1o,483 Å für die Niobverbindung sind praktisch identisch mit den Gitterkonstanten der vorher beschriebenen Verbindungen $KTaWO_6 \cdot H_2O$ (a = 1o,47 Å) und $KNbWO_6 \cdot H_2O$ (a = 1o,49 Å). Da die Präparation der Verbindungen dieselbe ist, und die Gitterkonstanten gleich sind, ist anzunehmen, daß die Autoren die Aufnahme von einem Molekül Wasser aus der Luft übersehen haben.

EXPERIMENTELLER TEIL

1 Darstellung der Oxidverbindungen

Als Ausgangssubstanzen dienten vorwiegend p.A.-Präparate der Firmen Merck, Riedel de Haen und Fluka. Die Ausgangsoxide wurden vor der Umsetzung geglüht, um anhaftende Feuchtigkeit zu vertreiben.

11 Darstellung von V_2O_5, V_2O_3 und VO_2

V_2O_5 wurde durch 12-stündiges Glühen von NH_4VO_3 (p.A. Riedel de Haen) bei 500-550°C im feuchten Sauerstoffstrom dargestellt. Das erhaltene Produkt wurde in Mengen von 5-6 g mit gereinigtem Wasserstoff zu V_2O_3 reduziert. Während 6 Stunden erhitzt man zunächst nur auf 600°C, da geschmolzenes Vanadinpentoxid (Schmp. 658°C) nur noch sehr träge reagiert. Nach weiterer 12-stündiger Reduktion bei 900-1000°C erhält man tiefschwarzes $V_2O_3 \cdot VO_2$ wurde durch Erhitzen äquimolarer Mengen von V_2O_3 und V_2O_5 auf 800°C in evakuierten Quarzampullen dargestellt.

Durch cerimetrische Bestimmung wurde der Oxidationsgrad der Präparate bestimmt, wie das am Beispiel von V_2O_3 beschrieben wird:
20-30 mg V_2O_3 wurden genau eingewogen und in 10 ml Wasser, 2 ml konzentrierter Schwefelsäure und in 80 % der theoretisch erforderlichen Menge an n/10 $Ce(SO_4)_2$-Lösung unter Erwärmen gelöst. Die blaugrüne Lösung wurde dann mit Maßlösung zu Ende titriert, der Äquivalenzpunkt potentiometrisch bestimmt. Der Oxidationsgrad konnte dann nach folgender Beziehung errechnet werden:

$$x = \frac{10 \cdot e \cdot n - G_V \cdot v \cdot f}{G_0 \cdot v \cdot f + 20\, e}$$

f = Faktor der o,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung
G_V = Atomgewicht des Vanadins
2x = Oxidationszahl
v = Verbrauch an $Ce(SO_4)_2$-Lösung in ml
e = Einwaage in mg
n = Oxidationszahl des Vanadins nach der Titration (5)
G_O = Atomgewicht des Sauerstoffs

Für alle Präparate ergab sich x zu 1,5o . Als Beispiel sei die Bestimmung des Oxidationsgrads eines Präparats angegeben.

	1.Titration	2.Titration	3.Titration
Einwaage	$26,o_2$ mg	$25,5_9$ mg	$25,o_5$ mg
Verbrauch an o,1 n $Ce(SO_4)_2$	7,85 ml	7,72 ml	7,55 ml
f = o,881			
x	$1,5o_4$	$1,5o_3$	$1,5o_4$

12 Darstellung von NbO_2

Nb_2O_5 (f.opt.Zwecke, mind. 99,9 %, Schuchardt) wurde in einem Strom reinsten Wasserstoffs in Korundschiffchen (Substanzmenge 2 g) bei Temperaturen zwischen 1ooo-12oo°C während einer Reaktionsdauer von 6-8 Stunden zu schwarzem Niobdioxid reduziert. Durch Bestimmung des Oxidationsgrads konnte festgestellt werden, ob sich alles Nb_2O_5 zu NbO_2 umgesetzt hatte. Produkte, deren Oxidationsgrad größer als 4,o2 war, wurden einer erneuten Reduktion unterzogen. Dabei ist zu beachten, daß bei höherer Temperatur (13oo°C) eine weitgehende Reduktion zu NbO eintritt.
Zur Bestimmung des Oxidationsgrads wurden 1oo-15o mg Substanz in einem kleinen Porzellanschiffchen 1o Stunden lang im Sauerstoffstrom bei 1ooo°C zu Nb_2O_5 geglüht. Die Abweichung y (Nb_2O_{4-y}) vom genauen Oxidationsgrad +4 ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$y = \frac{AW \cdot MG_{Nb_2O_4} - EW \cdot MG_{Nb_2O_5}}{AW \cdot AG_O}$$

EW	Einwaage	$MG_{Nb_2O_5}$	$265,8_2$
AW	Auswaage	AG_O	16,oo
$MG_{Nb_2O_4}$	$249,8_2$		

Als Beispiel sei die Bestimmung von y für ein Präparat angegeben:

1.		2.		3.	
EW	$114,9_7$ mg	EW	$122,o_3$ mg	EW	$91,7_6$ mg
AW	$122,3_6$	AW	$129,8_o$	AW	$97,5_6$
y =	$o,oo3_6$	y =	$-o,oo5_3$	y =	-o,o12

$\bar{y}$ = -o,oo45 daraus errechnet sich folgende Zusammensetzung:

$Nb_2O_{4,oo45}$ bzw. $NbO_{2,oo2}$

13 Darstellung von Cr_2O_3

Aus Chrom(III)-Nitratlösung, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ (Riedel de Haen, rein) wurde mit verdünnter Ammoniaklösung Chromhydroxid ausgefällt, das bei 5oo°C im Wasserstoffstrom zu Cr_2O_3 entwässert wurde.

14 Darstellung der Mischkristalle

Die Präparate wurden aus den genau abgewogenen Ausgangsoxiden, die vorher in einer Achatschale vermischt und zerrieben worden waren, durch Glühen in einer im Vakuum abgeschmolzenen Quarzampulle hergestellt. Die Mischkristalle aus $MgTa_2O_6$ und TiO_2 konnten in Korundschiffchen an der Luft dargestellt werden, da hier keine Gefahr der Aufoxidation durch Sauerstoff bestand. Mischkristalle, deren eine Komponente $MgTa_2O_6$ oder $MgNb_2O_6$ war, wurden in Fingertiegel aus Korund oder Platin umgesetzt, die sich in einer Ampulle aus Quarzglas befanden, da sonst durch den unmittelbaren Kontakt die Quarzwand von den Oxiden angegriffen wurde und teilweise entglaste. Die MK der Reihe $MgTa_2O_6$-VO_2 mußten in Fingertiegel aus Platin

umgesetzt werden, da sonst VO_2 vom Korund des Tiegels gelöst wurde. Weil die Umsetzungsgeschwindigkeit von Festkörperreaktionen entscheidend durch die Diffusion der Reaktanten zueinander bestimmt wird, wurden die Reaktionen wiederholt unterbrochen und die aus der Ampulle herausgenommenen Produkte erneut verrieben, um sie dann durch weiteres Erhitzen vollends umzusetzen.
War bei 1150-1200°C keine vollständige Umsetzung zu erreichen, wurden die Substanzen 2-3 Stunden auf 1300-1400°C im Hochfrequenzofen erhitzt. Die Substanz befand sich dabei in einem kleinen Korundtiegel, der in einem Molybdäntiegel stand. Dieser wurde in ein wassergekühltes Quarzgefäß gestellt, das mit gereinigtem Argon durchspült wurde.
Um die Möglichkeit auszuschließen, daß der geringe Magnetismus der MK aus $MgTa_2O_6$ bzw. $MgNb_2O_6$ und NbO_2 auf einer vorherigen Oxidation beruht, wurde der Oxidationsgrad einiger MK durch Verglühen im Sauerstoffstrom bestimmt.
Dabei zeigte sich, daß der Oxidationsgrad konstant geblieben war. Das Niobdioxid im MK $\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,6}Nb_{0,4}\right]O_2$ zum Beispiel hatte eine Zusammensetzung $NbO_{2,04}$.

2 Darstellung und Analysen der Fluoride

21 Analysenmethoden

Die zu analysierenden Eisen und Vanadinverbindungen wurden durch eine $KHSO_4$-Schmelze im Platintiegel aufgeschlossen, die Chromverbindungen wurden mit einem Gemisch von Na_2O_2 und Na_2CO_3 in einem Korundtiegel durch vorsichtiges Erhitzen auf 900°C aufgeschlossen.

211 Magnesium, Zink

Die schwefelsauren Lösungen, in der dreiwertiges Chrom durch Weinsäure maskiert worden war, wurden nach Neutralisation in der Kälte mit einer 4-%igen Oxinlösung versetzt. Der Niederschlag wurde mit heißem Wasser gewaschen, bei 170°C bis zur

Gewichtskonstanz getrocknet und als $Mg(C_9H_6ON)_2$ bzw. $Zn(C_9H_6ON)_2$ ausgewogen.

212 Nickel

Nickel wurde mit Diacetyldioxim gravimetrisch bestimmt. Fe(III) und Cr(III), das durch Reduktion von Chromat mit SO_2 entstanden war, wurde mit Weinsäure maskiert und die Lösung mit verdünntem NH_3 neutralisiert. In der leicht ammoniak. Lösung wurde darauf das Nickel mit Diacetyldioxim in der Hitze gefällt, durch einen Glasfiltertiegel abgesaugt, getrocknet und ausgewogen.

213 Kobalt

Die essigsaure Kobaltsalzlösung wurde mit Perhydrol versetzt, um sämtliches Kobalt in die Oxidationsstufe +3 zu überführen. In der Siedehitze wurde dann mit essigsaurer α-Nitro-ß-Naphthol-Lösung $Co(C_{10}H_6O(NO))_3 \cdot 2\ H_2O$ ausgefällt, mit Essigsäure und heißem Wasser gewaschen und bei 130°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

214 Chrom

Die mit Na_2O_2 und Na_2CO_3 aufgeschlossene Substanz wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach Zugabe von 2-3 g Kaliumjodid wurde mit o,1 n Thiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod bis zum Verschwinden der blauen Jod-Stärke-Farbe titriert.

215 Kupfer

Der Kupfergehalt von $LiCuCrF_6$ wurde dadurch analysiert, daß nach Aufschluß des Präparates zunächst mit o,1 n Thiosulfatlösung die Summe Cu + Cr bestimmt wurde. In einer zweiten Probe wurde aus der mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung Kupfer mit H_2S als CuS ausgefällt. Die verbleibende Cr^{3+}-haltige Lösung

wurde mit H_2O_2 aufoxidiert und nach Verkochen des Peroxids erneut mit o,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung der Chromgehalt titriert.

216 Eisen

Die Bestimmung des Eisengehaltes der quaternären Fluoride erfolgte nach Reinhardt Zimmermann.

217 Vanadin

Die schwefelsaure Lösung wurde nach vollständiger Oxidation des Vanadins zur fünfwertigen Stufe mittels H_2O_2 mit schwefliger Säure reduziert, um schließlich mit o,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert zu werden.

218 Fluor

Zur Fluoridbestimmung wurde das Pyrohydrolyseverfahren von Warf angewandt. Die Fluoride wurden in einem Platinrohr bei ungefähr 1ooo°C durch Wasserdampf aufgeschlossen. Die entstehende Flußsäure wurde in einer bekannten Menge vorgelegter n/1o Natronlauge aufgenommen und acidimetrisch bestimmt.

22 Darstellung der Ausgangsfluoride

221 MgF_2 , ZnF_2 , CuF_2

Zur Darstellung dieser Fluoride wurden die Carbonate mit 4o %iger Flußsäure in Platingefäßen umgesetzt. Dabei entstanden die Hydrate. Zur Entwässerung wurden sie dann mehrere Stunden in einem HF-Strom auf Temperaturen bis 8oo°C erhitzt (CuF_2 nur 5oo°C).

222 NiF_2 , CoF_2 , CrF_3 , VF_3 , FeF_3

Die Fluoride wurden aus den wasserfreien Chloriden bei Temperaturen bis zu 7oo°C durch Reaktion mit gasförmigem HF in

einer aus einem geheizten Platinrohr und Teflon-Schläuchen und -Verbindungsstücken bestehenden Apparatur umgesetzt. Die Temperatur wurde dabei allmählich gesteigert.
Die dazu notwendigen wasserfreien Chloride $CrCl_3$ und VCl_3 waren im Handel erhältliche Präparate (Riedel de Haen). $FeCl_3$ wurde durch Überleiten von getrocknetem Chlor bei 250-400°C über Eisendraht (p.A.) dargestellt.
$CoCl_2$ und $NiCl_2$ wurden nach Pausewang [19] durch Umsetzung von $CoCO_3$ und $NiCO_3$ mit CF_2Cl_2 bei 700°C gewonnen.

223 AlF_3

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Al_2O_3 bei 600°C mit CF_2Cl_2 behandelt [19].

Die dargestellten Ausgangsfluoride wurden auf ihre Reinheit untersucht und zum größten Teil quantitativ analysiert.

23 Darstellung der ternären und quaternären Fluoride

Die Verbindungen wurden durch Festkörperreaktion aus in einem Achatmörser verriebenen Mischungen von Ausgangsfluoriden in einem Platinröhrchen, das sich in einem Quarzrohr befand, dargestellt. Um Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen, wurden die Mischungen 12 Stunden lang bei Ölpumpenvakuum auf 180°C erhitzt. Danach wurde das Reaktionsrohr mit gereinigtem Argon gefüllt und langsam die Temperatur je nach Präparat verschieden auf 650-800°C erhöht. Die Reaktion bei der erhöhten Temperatur war nach ungefähr 10 Stunden beendet. Die Präparate fielen als relativ harte Sinterkörper an. Die Gewichtsverluste nach der Reaktion betrugen meist weniger als 1 % .

3 Röntgenographische Messungen

Die Röntgenaufnahmen wurden mit dem selbstregistrierenden Zählrohrgoniometer verbunden mit dem Kristalloflex IV der Firma Siemens hergestellt. Ausgemessen wurden die Diagramme

mit Hilfe der vom Gerät gleichzeitig aufgezeichneten Winkelmarken. Die meisten hkl-Werte der Rutilverbindungen wurden durch direkten Vergleich der Diagramme mit bekannten, bereits indizierten Aufnahmen vom Rutiltyp bestimmt. Aus den daraus errechneten noch ungenauen Gitterkonstanten konnten die restlichen Linien indiziert werden. Da die exakte Bestimmung der Gitterkonstanten Interferenzlinien mit möglichst hohem Beugungswinkel erfordert - die größte Genauigkeit wird bei $\vartheta = 90^{\circ}$ erreicht -, wurden die Reflexe mit niedrigen Millerschen Indizes nach Möglichkeit bei der Berechnung der Gitterabmessungen nicht berücksichtigt.

Aus den übrigen Werten wurden jeweils die arithmetischen Mittel berechnet.
Die Auswertung der Röntgendiagramme der übrigen Nicht-Rutil-Verbindungen geschah oft durch graphische Verfahren.

4. Intensitätsberechnungen an MK $MgTa_2O_6$-NbO_2, $CsNbWO_6$, $KNbWO_6 \cdot H_2O$ und $MgTa_2O_6$

Zur Intensitätsmessung wurden Zählrohraufnahmen verwendet. Die Flächen unter den vom Zählrohr aufgenommenen Kurven sind ein Maß für die Intensität, sie wurden auf gewichtskonstantes Papier übertragen, ausgeschnitten und gewogen. Aus den so gemessenen Intensitäten wurden nach der folgenden Beziehung die relativen Strukturfaktoren F_o berechnet:

$$F_o = \sqrt{I \cdot LP^{-1} \cdot H^{-1}} \qquad (1)$$

F_o = beobachteter Strukturfaktor
I = gemessene Intensität
H = Flächenhäufigkeitsfaktor
LP = kombinierter Lorentz-Polarisationsfaktor

H und LP sind Tabellenwerken [49)50)] zu entnehmen. Der Strukturfaktor für zentrosymmetrische Kristalle $F_{c(hkl)}$ hängt mit den Atomformfaktoren f_i und den Ortskoordinaten x_i, y_i und z_i nach der folgenden Beziehung zusammen:

$$F_{c(hkl)} = \sum f_i \, e^{-\frac{B_i \cdot \sin^2\vartheta}{\lambda^2}} \cdot \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \qquad (2)$$

In dieser Gleichung berücksichtigt der Temperaturfaktor $e^{-\frac{B_i \cdot \sin^2\vartheta}{\lambda^2}}$ die Temperaturbewegung der Atome. Sein Exponent B wurde ebenso wie die Atomlagen x_i, y_i, z_i nach einem trial and error-Verfahren mit einem Computer (Siemens-Rechner 2002) solange variiert, bis der R-Faktor

$$R = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|} \qquad (3)$$

einen minimalen Betrag annimmt. Der R-Faktor gibt die Übereinstimmung der beobachteten F_o-Werte mit den berechneten F_c-Werten an, wenn F_o und F_c mit dem Normierungsfaktor

$$k = \frac{\sum |F_o|}{\sum |F_c|} \qquad (4)$$

auf den gleichen Maßstab gebracht worden ist.

In der Rechnung wurde für $MgTa_2O_6$ der z-Parameter von Tantal variiert, damit mußte auch die z-Koordinate der achtzähligen Sauerstoffpunktlage geändert werden. Für die übrigen Parameter wurden die Werte von Byström [26] eingesetzt. Die neuen Punktlagen z_{Ta} = 0,3313 und $z_{O}II$ = 0,320 ergaben bei Berücksichtigung von 30 Reflexen einen minimalen R-Wert von 6,5 % .

In einer zweiten Rechnung wurden mit den x, y, z-Parametern, wie sie Byström für das als Trirutil kristallisierende $ZnSb_2O_6$ angibt, für $MgTa_2O_6$ und zwei MK mit NbO_2 die Strukturfaktoren berechnet. Für die MK wurden mittlere Atomformfaktoren f_i in Gleichung (2) eingesetzt. Die in Kapitel 1333 mit gemessenen Intensitäten verglichenen berechneten Intensitäten I_{calc} wurden durch Auflösen der Beziehung (1) nach I aus den Strukturfaktoren ermittelt.

Für die Verbindung $CsNbWO_6$ ist neben dem Temperaturfaktor der Parameter des Sauerstoffanions x_O variiert worden. Die sich daraus ergebenden Punktlagen sind mit dem R-Faktor im allgemeinen Teil angegeben. Für die Verbindung $KNbWO_6 \cdot H_2O$ wurde auch der R-Faktor berechnet, wenn Kalium sich in der achtzähligen Punktlage (b) und das Hydratwasser sich in der 16-zähligen Punktlage (d, halbbesetzt) befindet. Doch kann aufgrund des hohen R-Faktors diese Verteilung der Atome ausgeschlossen werden.

Anmerkung: Die Berechnung der Strukturfaktoren nach einem Rechenprogramm besorgte Herr Dr. Babel, ihm sei auch an dieser Stelle dafür gedankt.

5 Dichtemessungen

Zur Bestimmung der pyknometrischen Dichte wurde ein etwa 3 ml fassendes Pyknometer verwendet, als Benetzungsflüssigkeit diente n-Oktan. Die Bezugstemperatur wurde mit Hilfe eines Thermostanten auf 22°C eingestellt.
Die Dichte berechnet sich nach:

$$d_{pykn} = \frac{m_{Subst.}}{V_{Subst.}}$$

wobei $m_{Subst.}$ = Masse der eingewogenen Substanz
und $V_{Subst.}$ = Volumen der Substanz = $V_{Pyknometer} - V_{Oktan}$ ist.

Die zum Vergleich angeführte Röntgendichte errechnet sich nach der Formel:

$$d_{Rö} = \frac{n\ MG}{V\ N_L} \quad g/cm^3$$

MG = Molekulargewicht
n = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
V = Volumen der Elementarzelle, gemessen in $Å^3$
N_L = Loschmidtsche Zahl

6 Magnetische Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden nach der Zylindermethode von Gouy mit einem Präzisionsmagneten der Firma Brucker bestimmt. Ein mit dem zu untersuchenden Präparat gefülltes Glasröhrchen wurde an einer Halbmikrowaage (Sartorius) genau symmetrisch zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten aufgehängt. Da der Sauerstoff der Luft paramagnetisch ist, wurden die Messröhrchen, die einen Durchmesser von 2,5-3 mm besaßen, vor dem Abschmelzen evakuiert. Damit die Substanz über die gesamte Füllhöhe gleichermaßen dicht verteilt war, wurde das Röhrchen solange unter gleichzeitigem Klopfen auf eine elastische Unterlage fallen gelassen, bis sich die Höhe des Präparates nicht mehr änderte. Die Füllhöhe der Substanz in

dem Röhrchen mußte bei der verwandten Meßanordnung mindestens 14 cm betragen.

In einer gesonderten Messung wurde die Korrektur des diamagnetischen Glasröhrchens für den gesamten Temperaturbereich ermittelt, die später zu den gemessenen Werten der Substanz addiert wurde. Da bei einigen Präparaten die Meßwerte der Röhrchen mit Substanz von der gleichen Größenordnung wie die Röhrchenkorrekturen waren, mußten diese Röhrchen sehr sorgfältig vermessen werden.
Zur Regulierung der Temperatur diente [12] für den Bereich von $-185^{\circ}C$ - $+20^{\circ}C$ ein Dewar, der mit flüssiger Luft gefüllt wurde, für den Bereich von $+20$ - $+200^{\circ}C$ ein Heizgefäß, das eine Heizwicklung aus Platindraht enthielt. Später wurden beide Gefäße durch eine einzige Vorrichtung ersetzt, die mit einem Programmgeber (Hake) einen linearen Temperaturanstieg während der Messung ermöglichte. Gewichtsänderung und Temperatur wurden von einem elektronischen Kompensations-Mehrfachpunktschreiber (Hartman und Braun) registriert.

Die Meßergebnisse wurden nach der folgenden Formel ausgewertet:

$$\chi_g = \frac{2 \cdot h \cdot w}{m \cdot H'^2_{max}}$$

χ_g = Grammsuszeptibilität
w = scheinbare Gewichtsänderung in mg
h = Substanzhöhe in cm
m = Substanzeinwaage in g
$H'^2_{max} = H^2_{max} \cdot 1/g$
g = Erdbeschleunigung
H = Feldstärke in Gauss

Als Eichsubstanz zur Bestimmung der maximalen Feldstärke wurden festes $CoHg(SCN)_4$ und Nickelchloridlösungen, deren Grammsuszeptibilität nach der folgenden Beziehung errechnet wurde, verwendet.

$$22^{\circ}C \quad \chi_{g(NiCl_2\text{-}Lsg)} = 10^{-6} \cdot \left[\frac{10030\ x}{T} - 0{,}720\ (1-x)\right]$$

x = Gewichts-%-$NiCl_2$

Da bei Messungen von Festkörpern die Dichte nicht über die ganze Füllhöhe konstant sein dürfte, ist kaum eine größere

Genauigkeit als ±2 % zu erreichen, wie mehrere Messungen am selben Präparat zeigten.

Meßwerte

$(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$

T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$	T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$
84	587o	3o6	169o
117	4ooo	339	152o
163	3o2o	384	136o
216	238o	436	122o
248	2o6o	482	111o

$(V_{0,5}Ta_{0,5})O_2$

81	6o9o	32o	158o
171	285o	312	14oo
223	22oo	422	121o
293	172o	466	112o
255	193o		

$(V_{0,5}Ta_{0,4})O_2$

88	593o	265	191o
144	348o	295	174o
19o	271o	326	16oo
2o3	253o	372	143o
227	223o	427	126o
251	2o2o	475	113o

$(V_{0,4}Ta_{0,4}Nb_{0,2})O_2$

87	469o	262	167o
131	295o	297	149o
153	259o	33o	139o
179	229o	373	124o
2o2	2o9o	442	1o7o
216	196o	477	1o2o
245	178o		

$(V_{0,3}Ta_{0,3}Nb_{0,4})O_2$

T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$	T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$
86	3180	285	1120
116	2360	297	1070
140	2000	328	1010
174	1700	339	979
207	1420	377	898
230	1350	426	817
260	1220	471	761

$(V_{0,3}Ta_{0,3}Nb_{0,4})O_2$

85	3280	295	1080
129	2130	326	994
213	1410	369	901
234	1310	430	804
257	1200	472	746
260	1100		

$(V_{0,2}Ta_{0,2}Nb_{0,6})O_2$

85	1960	288	710
120	1420	294	704
145	1210	325	652
202	949	362	609
228	863	380	586
242	819	435	537
273	743	470	507

$(V_{0,1}Ta_{0,1}Nb_{0,8})O_2$

82	961	295	361
131	639	332	335
163	544	374	310
205	469	443	280
231	429	491	262
254	399		

$(V_{0,15}Ta_{0,15}Nb_{0,7})O_2$

T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$	T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$
97	1340	251	527
125	945	263	505
133	929	284	473
144	849	307	448
152	817	329	421
184	687	352	403
203	629	373	375
223	582	386	369
420	350	444	348
453	342		

$(V_{0,25}Ta_{0,25}Nb_{0,5})O_2$

82	2890	278	942
84	2830	298	888
122	2000	318	840
142	1760	338	798
160	1550	358	761
180	1390	378	726
200	1260	399	698
219	1170	413	682
239	1080	453	638
258	1010		

$(V_{0,05}Ta_{0,05}Nb_{0,9})O_2$

83	527	294	181
105	441	343	165
134	369	385	156
167	290	419	154
212	237	454	150
258	203		

$(Cr_{0,375}Ta_{0,375}Nb_{0,25})O_2$

T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$	T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$
82	617o	27o	238o
112	498o	31o	21oo
122	465o	329	2o1o
14o	415o	35o	19oo
153	391o	37o	18oo
172	352o	39o	172o
192	323o	41o	163o
212	294o	431	156o
232	272o	453	149o
25o	252o		

$(Mg_{0,133}Ta_{0,266}Nb_{0,6})O_2$

83	37
139	4o
179	35
198	35
258	33
296	37
453	36

$(Mg_{0,2}Ta_{0,4}Nb_{0,4})O_2$

81	4o
125	43
177	39
236	31
295	29
355	3o
417	31
457	32

$\left[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,4}Ti_{0,3}Nb_{0,3}\right]O_2$

1o8	423	268	219
124	379	294	2o3
15o	332	316	194
17o	3o4	341	184
189	279	4o2	168
216	25o	418	164
242	233	453	159

$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,6}V_{0,4}]O_2$

T(°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$	T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$
99	1850	238	758
112	1634	265	675
120	1488	290	623
133	1400	319	573
146	1242	344	534
158	1138	372	507
173	1044	398	476
185	968	414	464
198	905	429	438
212	850	435	433

$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,5}V_{0,5}]O_2$

87	2332	266	770
102	2017	290	717
118	1558	318	657
137	1600	378	568
158	1257	398	545
187	1061	420	531
207	966	441	509
214	889	453	498
243	830		

$[Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,3}V_{0,7}]O_2$

83	1932	321	758
102	1614	347	744
118	1314	362	738
137	1242	389	717
156	1101	403	707
190	957	418	696
268	798	432	688
294	775	453	668
308	766		

$[(Mg_{0,33}Nb_{0,67})_{0,4}Nb_{0,6}]O_2$

T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$
83	41
128	41
152	38
178	35
198	33
284	32
295	31
323	31
406	32
453	35

$[(Mg_{0,33}Nb_{0,67})_{0,6}Nb_{0,4}]O_2$

T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$
81	34
113	34
204	34
293	33
311	32
331	34
354	33
406	34
428	35
453	35

$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,5}Nb_{0,5}]O_2$

83	33	295	30
123	33	373	30
203	33	453	32

$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,283}Ti_{0,283}Nb_{0,434}]O_2$

81	391	223	199
110	341	295	165
126	300	322	162
146	271	377	150
165	246	413	145
178	236	453	140
197	217		

$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,2}Ti_{0,4}Nb_{0,4}]O_2$

80	392	259	196
91	387	278	188
100	349	293	181
111	317	298	179
128	281	319	173
160	259	345	166
181	242	408	152
198	234	428	148
218	216	453	145
240	204		

$[(Mg_{0,33}Ta_{0,67})_{0,2}V_{0,8}]O_2$

T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$	T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$
79	1653	290	818
108	1232	294	816
114	1190	310	843
133	1077	330	843
152	962	350	835
172	880	371	818
191	826	393	803
211	790	413	779
231	762	434	759
250	753	455	741
270	777		

$CrTaO_4$

80	14320	304	4890
143	9500	333	4590
156	9020	361	4300
175	8150	388	4020
208	7030	416	3810
228	6450	451	3560
298	5173		

$LiZnCrF_6$

81	20888
109	16388
173	10188
200	8918
232	7648
283	6258
298	5979
363	4908
453	3978

$LiMnCrF_6$

81	61290
128	40890
152	34190
205	25990
238	22340
283	18790
302	17670
363	14820
400	13510
453	12100

$LiMgCrF_6$

T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$	T (°K)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$
90	18330	278	6580
118	15610	298	6100
138	13350	318	5780
158	11920	338	5410
178	10420	358	5100
198	8920	378	4830
218	8330	398	4590
238	7750	418	4370
258	7150	453	4070

$LiNiCrF_6$

		$LiCoCrF_6$	
80	26613	81	41490
118	20522	85	39590
138	18092	100	36331
153	16598	118	31708
168	15340	138	28559
183	14293	158	25532
198	13320	178	23362
213	12495	198	21463
228	11705	218	19762
253	10983	238	18480
268	10346	258	17322
283	9806	278	16288
298	9389	298	15327
305	9273	318	14539
318	8895	338	13776
338	8432	358	13087
358	8092	378	12505
378	7661	398	11907
398	7464	418	11378
418	7070	438	10937
438	6806		
448	6674		

$LiNiFeF_6$

T (^oK)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$	T (^oK)	$\chi_{Mol(korr.)} \cdot 10^6$
81	53990	279	12866
103	36832	294	12421
114	28390	298	12363
119	26835	319	11729
139	22660	339	11244
159	19901	359	10783
179	18074	379	10359
199	16592	399	9948
219	15353	419	9664
239	14835	453	9090
259	13695		

$LiCuCrF_6$

82	17340	294	6349
106	14990	300	6222
135	12790	390	5219
157	12090	404	5059
170	10590	425	4839
221	8165	453	4549

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) A.Magneli u. G.Andersson, Acta Chem.Scand. 9, 1378 (1955)
2) B.O.Marinder u. A.Magneli, Acta Chem.Scand. 12, 1345 (1958)
3) W.Rüdorff, G.Walter u. J.Stadler, Z.anorg.u.allg.Chem. 297, 1 (1958)
4) W.Rüdorff u. H.H.Luginsland, ibidem 334, 125 (1964)
5) H.Kornelson, Dissertation Tübingen (1968)
6) W.Rüdorff u. J.Märklin, Z.anorg.u.allg.Chem. 334, 142 (1964)
7) J.Märklin, Zulassungsarbeit zum Staatsexamen Tübingen (1965)
8) P.W.Selwood, Magnetochemistry, 2.Aufl. (1956)
9) W.H.Zachariasen, SBI, 158, 211 (1926)
10) B.O.Marinder, Ark.f.Kemi, 19, 435 (1962)
11) C.Keller, Z.anorg.u.allg.Chem. 318, 89 (1962)
12) D.Babel u. D.Greifeneder, Chem.Ing.Technik, 39, 812 (1967)
13) H.Schäfer, Private Mitteilung
14) N.Schönberg, Acta Chem.Scand. 8, 240 (1954)
15) E.I.Krylov, J.Inorg.Chem.USSR 3, 19 (1958) Engl.Übers.
16) S.Lagergren u. A.Magneli, Acta Chem.Scand. 6, 444 (1952)
17) H.Schäfer u. G.Breil, Z.anorg.u.allg.Chem. 267, 265 (1952)
18) J.Harvey u. H.Wilman, Acta Cryst. 14, 1278 (1961)
19) G.Pausewang, Dissertation Tübingen (1965)
20) H.Schäfer, A.Dürkop u. M.Mori, Z.anorg.u.allg.Chem. 275 289 (1954)
21) H.Morawietz, J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 941 (1966)
22) H.Schäfer, Angew.Chem. 71, 153 (1959)
23) G.L.Miller, Metallurgy of the Rarer Metals, Niobium and Tantalum, London 1959, Seite 733 ff
24) J.B.Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond New York (1963)
25) D.Greifeneder, Dissertation Tübingen (1968)
26) A.Byström, B.Höl u. B.Mason, Ark.f.Kemi, 15, B 4, 1 (1941)
27) G.Bayer, Ber.Dtsch.Keram.Ges. 39, 535 (1962)
28) J.H.Sturdivant, Z.f.Kristallogr. 75, 88 (1930)
29) G.Blasse, J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1191 (1964)
30) H.J.Goldschmidt, Metallurgia, 62, 241 (1960)

31) E.J.Felten, F.G.Sprang u. S.Rosen, J.Am.Ceram.Soc. 49, 273 (1966)
32) H.Kasper, Z.anorg.u.allg.Chem. 354, 208 (1967)
33) L.Corliss, J.Chem.Phys. 18, 1256 (1950)
34) H.H.Luginsland, Dissertation Tübingen (1963)
35) J.C.Warf, W.D.Cline u. R.D.Tevebaugh, Analyt.Chem. 26, 342 (1954)
36) R.Hoppe, W.Liebe u. W.Dähne, Z.anorg.u.allg.Chem. 307, 276 (1961)
37) G.Garton u. B.M.Wanklyn, J.Inorg.Nucl.Chem. 27, 2461 (1965)
38) D.Greifeneder, Private Mitteilung
39) G.Blasse, J.Phys.Chem.Solids, 26, 1969 (1965)
40) D.Babel, Habilitationsschrift Tübingen (1967)
41) B.Raveau u. J.R.Thomazeau, C.r. 266, 540 (1968)
42) F.Galasso, L.Katz u. R.Ward, J.Am.Chem.Soc. 81, 5898 (1959)
43) G.Vollmer, Dissertation Tübingen (1966)
44) D.Babel, Structure and Bonding, Bd.III, Springer-Verlag (1967)
45) D.Babel, G.Pausewang u. W.Viebahn, Z.Naturforschg. 22b, 1219 (1967)
46) W.Rüdorff, G.Lincke u. D.Babel, Z.anorg.u.allg.Chem. 320, 150 (1963)
47) W.Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig (1934)
48) C.D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics 45.Auflage
49) Internat.Tables f. X-Ray Crystall. Birmingham (1962)
50) K.Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer-Verlag (1968)
51) J.H.Burns, A.C.Tennissen u. G.D.Brunton, Acta Cryst. B24, 225 (1968)

L E B E N S L A U F

Am 29. Januar 1939 wurde ich, Werner Viebahn, als Sohn des Gewerbeoberlehrers Wilhelm Viebahn und seiner Ehefrau Alwine geb. Ecker in Neuwied/Rhein geboren. Mein Vater fiel im zweiten Weltkrieg.

Nach dem Besuch der Volksschule und des Staatlichen Neusprachlichen Gymnasiums meiner Heimatstadt studiere ich seit 1958 an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen Chemie. Im Juni 1961 habe ich dort meine Vordiplomprüfung und im Dezember 1964 meine mündliche Diplomprüfung abgelegt.

Die Diplomarbeit entstand in der Zeit von Mai 1965 bis März 1966, die Dissertation "Untersuchungen an Systemen mit Rutil- und Trirutilstruktur mit einem Beitrag über quaternäre Oxide $A^{I}Me^{V}Me^{VI}O_6$" in der Zeit von April 1966 bis Oktober 1968 unter Anleitung von Professor Dr. Walter Rüdorff im Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen.

Ab Juni 1967 wurde ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle betraut.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich vor allem den Herren Professoren:

E. Bayer, K. Brodersen, W. Bues, H. Hellmann, G. Kortüm, H. Krüger, Eu. Müller, G. Opitz, W. Rüdorff und W. Schweizer.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 29 10 63

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 291063